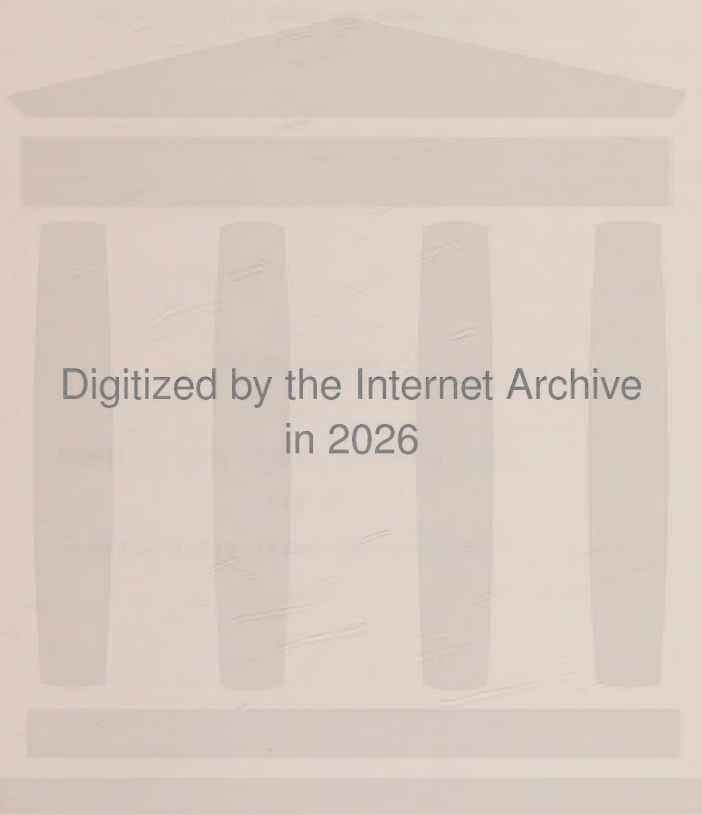


**Gezielte Synthesen von
kohlenwasserstoffverbrückten Metallkomplexen
durch nucleophilen Angriff von
Carbonylmetallaten an koordinierte,
ungesättigte Kohlenwasserstoffe**

Hans-Joachim Müller

Disbui. München

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Gezielte Synthesen von
kohlenwasserstoffverbrückten Metallkomplexen
durch nucleophilen Angriff von
Carbonylmetallaten an koordinierte,
ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Hans-Joachim Müller
aus
Göttingen

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1986 bis Dezember 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Bei meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck,

möchte ich mich herzlich für die großzügige Unterstützung und Aufmerksamkeit bedanken, die er mir in chemischen und persönlichen Belangen entgegenbrachte, sowie für die gelungene Themenstellung der vorliegenden Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	4
1. Addition von metallorganischen Nucleophilen an kationische η^3 -Allylkomplexe	4
1.1. Komplexe vom Typ $[(ON)(OC)cpMo(C_3H_3R_2)]^+$ als Elektrophile	4
1.1.1. Synthese und Reaktivität der $\mu-\eta^1:\eta^2$ -Komplexe <u>1</u> - <u>5</u>	6
1.1.2. Diskussion der spektroskopischen Daten von <u>1</u> - <u>5</u>	10
1.1.3. Kristallstrukturanalyse von <u>1</u>	16
2. Reaktionen metallorganischer Nucleophile mit kationischen 4π -Alkinkomplexen	18
2.1. Umsetzung des Bisalkinkomplexes $[cpMo(CO)(MeC_2Me)_2]^+$ mit $Re(CO)_5^-$	20
2.1.1. Spektroskopische Daten von <u>6</u>	23
2.1.2. Kristallstrukturanalyse von <u>6</u>	24
2.2. Synthese und Reaktivität der $\mu-\eta^2:\eta^2$ Komplexe <u>7</u> - <u>19</u>	27
2.2.1. Spektroskopische Daten der Verbindungen <u>7</u> - <u>19</u>	31
2.2.2. Kristallstrukturanalyse von <u>9</u>	37
2.3. Umsetzung von $Re(CO)_5^-$ mit Komplexen des Typs $[cpMo(RC_2R)[P(OMe)_3]_2]^+$	39
2.3.1. Spektroskopische Daten von <u>20</u> und <u>21</u>	40
2.3.2. Kristallstrukturanalysen von <u>20</u> und <u>21</u>	42

2.4.	Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ mit $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{PhC}_2\text{Ph})]^+$	45
2.5.	Synthese von $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{RC}_2\text{R})\text{W}(\text{CO})_2\text{cp}$ (23 - 26)	47
2.5.1.	Diskussion der spektroskopischen Daten der Verbindungen 23 - 26	49
2.6.	Literaturübersicht zu Bismetallatetrahedrankomplexen	53
3.	Addition von metallorganischen Nucleophilen an kationische 4π -Donor-Komplexen	57
3.1.	Literaturübersicht zu Dien-Komplexen	57
3.1.1.	Synthese und Reaktivität der $\mu-\eta^1:\eta^3$ -Komplexe 27 - 36	59
3.1.2.	Diskussion der spektroskopischen Daten der Komplexe 27 - 36	65
3.1.3.	Kristallstrukturanalyse von 29	74
3.1.4.	Abbaureaktionen der Komplexe 27 - 36 in Lösung und Strukturanalyse des Zersetzungsprodukts $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14} = 37$	76
3.2.	Literaturübersicht zu Trimethylenmethankomplexen	79
3.2.1.	Synthese des $\mu-\eta^1:\eta^3$ -Komplexes 38	80
3.2.2.	Spektroskopische Daten von 38	81
4.	Synthese der kationischen Molybdän-Pentadienyl- komplexe 39 und 40	83
5.	Umsetzungen metallorganischer Nucleophile mit Komplexen des Typs $[(\eta^7-\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$	88

	Seite
5.1. Umsetzung von $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$.	90
5.1.1. Spektroskopische Daten der Verbindungen	
<u>41</u> und <u>42</u>	91
5.1.2. Kristallstrukturanalysen von <u>41</u> und <u>42</u>	95
C. Experimenteller Teil	100
1. Arbeitsmethodik, physikalische Messungen und Ausgangsverbindungen	100
2. Synthese der in B.1.1.1. beschriebenen $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-Komplexe } \underline{1} - \underline{5}$	103
3. Synthese der in B.2.1. - 2.5. beschriebenen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Komplexe } \underline{6} - \underline{26}$	107
4. Darstellung der in B.3.1.1. und B.3.2.1. beschriebenen $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-Komplexe } \underline{27} - \underline{38}$	121
5. Synthese der in B.4. beschriebenen kationischen Mo-Pentadienylkomplexe	129
6. Darstellung der in B.5.1. beschriebenen Komplexe <u>41</u> und <u>42</u>	130
D. Zusammenfassung	131
E. Dank	135
F. Literatur	136

Abkürzungen

cp	η^5 -Cyclopentadienyl
ind	η^5 -Indenyl
tmm	η^4 -Trimethylenmethan
M	Metall
Me	Methyl
Et	Ethyl
t-Bu	tert.-Butyl
Ph	Phenyl
cp*	C ₅ Me ₅

NMR-Spektren

δ	chem. Verschiebung	dd	Doppel-Dublett
ax	axiale CO-Liganden	t	Triplet
äq	äquatoriale CO-Liganden	q	Quartett
s	Singulett	m	Multiplet
d	Dublett	br	breit

IR-Spektren

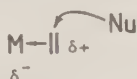
v	Valenzschwingung	m	mittel
δ	Deformationsschwingung	w	schwach
vs	sehr stark	sh	Schulter
s	stark	br	breit

A. Einleitung

Der Addition von Nucleophilen an Übergangsmetallkoordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommt eine Schlüsselposition im Gebiet der metallorganischen Chemie zu, wie eine Vielzahl von Veröffentlichungen in den letzten Jahren zeigte¹⁾.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe gehen normalerweise keine nucleophilen Additionsreaktionen ein.

Durch die Koordination an ein Metallzentrum, die einer Positivierung und damit einer Umpolung²⁾ des ungesättigten Kohlenwasserstoffs gleichkommt, werden sie einem nucleophilen Angriff zugänglich.



So lassen sich synthetisch³⁾ wie wirtschaftlich⁴⁾ bedeutungsvolle Reaktionen verwirklichen. Als Beleg der wirtschaftlichen Relevanz sei exemplarisch der Wacker Prozeß⁵⁾ erwähnt.

Die oft zu beobachtende Regioselektivität des nucleophilen Angriffs läßt sich zumeist mit den von Davies, Mingos und Green⁶⁾ formulierten semiempirischen Regeln (1), (2) und (3) voraussagen:

- (1) Nucleophile Addition findet bevorzugt an Polyenen statt, die mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen an das Metall koordiniert sind.
- (2) Das Nucleophil wird eher an ein acyclisches als an ein cyclisches Polyen addiert.



(3) Bei offenkettigen Polyenen, die mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen an das Metall koordiniert sind, wird die nucleophile Addition bevorzugt am terminalen Kohlenstoffatom stattfinden. Ist bei offenkettigen Polyenen die Zahl der koordinierten Kohlenstoffatome ungerade, wird nucleophile Addition nur dann am terminalen Kohlenstoffatom beobachtet, wenn das Metallfragment stark elektronenziehend wirkt.

Ausnahmen⁷⁾ zu diesen Regeln konnten in neuerer Zeit durch eingehende theoretische Arbeiten⁸⁾ erklärt werden.

Obwohl Metallcarbonyl-Anionen eine zentrale Stellung in der Synthese metallorganischer Verbindungen zukommt⁹⁾, wurde erst 1977 von Beck et al. ihre Reaktivität gegenüber koordinierten Alkenen untersucht¹⁰⁾.

Die sich bei der Reaktion von Carbonylmatalaten mit kationischen Olefinkomplexen bildenden ethylenverbrückten Verbindungen galten lange als instabil¹¹⁾ und wurden von Masters als Zwischenstufe der Fischer-Tropsch Synthese postuliert¹²⁾.



Die Stabilität der sich bildenden Komplexe läßt sich auf zwei Größen zurückführen:

1. Auf die Nucleophilie der Metallcarbonyl-Anionen, deren qualitative Abstufung die folgende Reihe zeigt¹³⁾:



2. Auf die Stabilität der sich ausbildenden M-C- σ -Bindung, die sich im Falle des Rheniums als besonders stabil erwies¹⁴⁾.

Viele der in den letzten Jahren veröffentlichten metallorganisch orientierten Übersichtsarbeiten hatten kohlenwasserstoffverbrückte, bimetallische Komplexe zum Thema¹⁵⁾. Das Interesse an Synthesestrategien zu heterobimetallischen Komplexen erwächst aus der Bedeutung, die diesen Systemen in der Technik zukommt¹⁶⁾. Konsequenterweise wird deren katalytische Aktivität in Lösung¹⁷⁾ und auf Trägern¹⁸⁾ sehr intensiv untersucht.

Das Aufbringen auf keramische Träger unter Beibehaltung wesentlicher Struktur-Teile¹⁹⁾ ermöglicht die Optimierung wirtschaftlich interessanter Verfahren wie das des Platformings (Pt/Re Systeme auf Al_2O_3 ²⁰⁾) und der Entschwefelung von Rohölen, bei der heterometallische Co-Mo Katalysatoren die höchsten Aktivitäten zeigen²¹⁾.

Vor diesem Hintergrund und mit dem Wissen, daß einige Bindungsmodi kohlenwasserstoffverbrückter heterobimetallischer Komplexe auf den herkömmlichen Wegen nicht zu verwirklichen sind, stellten wir Reaktionen metallorganischer Nucleophile mit koordinierten, ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den Mittelpunkt dieser Arbeit.

B. Allgemeiner Teil

1. Addition von metallorganischen Nucleophilen an kationische η^3 -Allylkomplexe

η^3 -Allylkomplexe sind von den meisten Übergangselementen bekannt und haben eine vielfältige Anwendung erfahren. So katalysieren kationische Allyl-Nickel, -Palladium und -Platin Komplexe die Oligomerisierung²²⁾, Telomerisierung²³⁾ und Isomerisierung²⁴⁾ ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Allylkomplexe finden breite Anwendung in der organischen Chemie zur Darstellung substituierter Olefine²⁵⁾. Dabei kommt den kationischen Komplexen $[(\text{allyl})\text{PdL}_2]^+$ ²⁶⁾, $[(\text{allyl})\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$ ²⁷⁾ und $[(\text{allyl})\text{Mocp}(\text{NO})(\text{CO})]^+$ ²⁸⁾ eine dominierende Rolle zu.

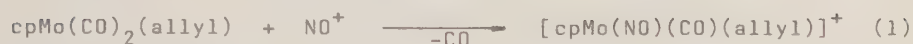
Mit Pd-Komplexen lassen sich solche Reaktionen auch katalytisch durchführen. Optisch aktive Phosphane in Palladium-Komplexen²⁹⁾ oder optisch aktive Mo-Allylkomplexe³⁰⁾ ermöglichen asymmetrische Synthesen.

1.1. Komplexe vom Typ $[(\text{OC})(\text{ON})\text{cpMo}(\text{C}_3\text{H}_3\text{R}_2)]^+$ als Elektrophile

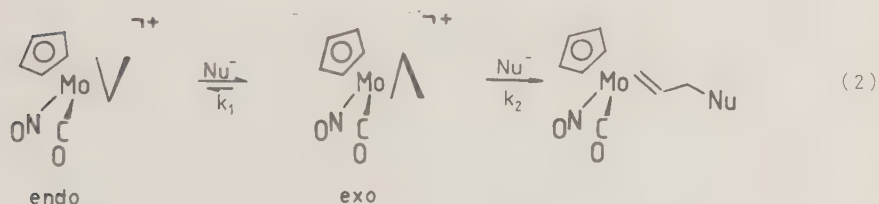
Die Allylliganden im Neutralkomplex $\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{allyl})$ ³¹⁾ können exo- oder endo-gebunden vorliegen, was zu konformationsisomeren Metallkomplexen führt.



Durch Umsetzung gemäß (1) erhält das Metallzentrum eine asymmetrische Umgebung³²⁾.



Der nucleophile Angriff an diese Systeme zeichnet sich - wie oben erwähnt - durch eine bemerkenswert hohe Stereoselektivität aus und stimulierte theoretische Abhandlungen³³⁾, die die experimentellen Befunde³⁴⁾ des nucleophilen Angriffs cis zum NO-Liganden im exo-Konformer bestätigen. Der Angriff des Nucleophils trans zum NO-Liganden im endo-Konformer würde zum analogen Produkt führen. Faller konnte zeigen³⁵⁾, daß durch Nucleophile - sieht man von sterisch besonders anspruchsvollen Allylen (z. B. Cyclooctenyl) ab³⁶⁾ - zunächst eine "schnelle" (k_1) Konformations-Isomerisierung zugunsten des exo-Komplexes initiiert wird. Erst dann findet der Angriff des Nucleophils am terminalen Kohlenstoff statt (k_2 , $k_1 \gg k_2$).

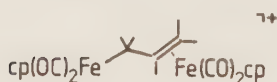


1.1.1. Synthese und Reaktivität der $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ Komplexe 1 - 5

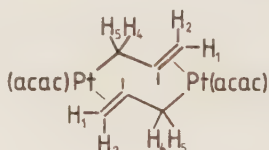
Der Einsatz metallorganischer Nucleophile in (2) führt zu $\eta^1\text{-}\eta^2$ -verbrückten Allylkomplexen.

Unseres Wissens¹⁵⁾ sind als einzige Vertreter dieser Klasse $\text{acacPt(allyl)}_2\text{Ptacac}$ ³⁷⁾, $[\text{Pt(allyl)Cl}]_4$ ³⁷⁾ und $[\text{cp(OC)}_2\text{Fe(allyl)Fe(CO)}_2\text{cp}]^+$ ³⁸⁾ bekannt.

Die beiden bisher NMR-spektroskopisch untersuchten Systeme zeigen in Lösung fluktuierendes Verhalten³⁹⁾.



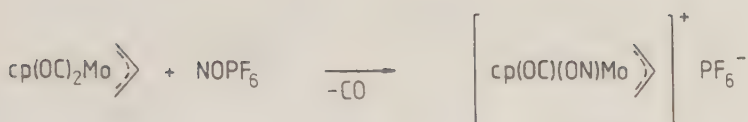
A



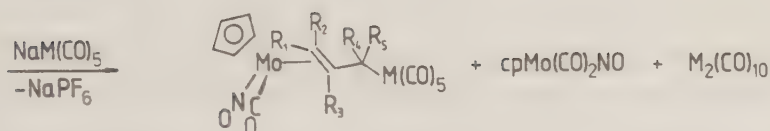
B

Während im Falle von A der Austausch aller 4 Methylenprotonen nachgewiesen wurde⁴⁰⁾, findet man am Pt System B den jeweils paarweisen Austausch der Protonen H_1/H_5 bzw. H_2/H_4 ⁴¹⁾.

Dagegen belegen die spektroskopischen Daten der nach (3) zugänglichen $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ Heterometallkomplexe 1 - 5 - neben der Stereoselektivität des nucleophilen Angriffs - das Vorliegen einer auch in Lösung starren $\sigma\text{-}\pi$ Allylbrücke.



(3)



1 - 5

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	M
<u>1</u>	H	H	H	H	H	Re
<u>2</u>	H	H	Me	H	H	Re
<u>3</u>	H	Me	H	H	H	Re
<u>4</u>	H	H	H	Me	Me	Re
<u>5</u>	H	H	H	H	H	Mn

Bei der Umsetzung nach (3) können $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) und $\text{cpMo(CO)}_2\text{NO}^{(42)}$ nachgewiesen werden, was auf konkurrierende Redoxprozesse hindeutet. Diese Nebenprodukte lassen sich durch Sublimation abtrennen.

$\text{cpMo(CO)}_2\text{NO}$ bildet sich ebenfalls bei der Thermolyse (100°C , statisches Vakuum) der analytisch reinen Verbindung 3 neben $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und einem nicht näher charakterisierten Isocyanato-Tricarbonylkomplex:



Der Isocyanat-Komplex entsteht vermutlich über ein Metall-Nitren⁴³⁾.

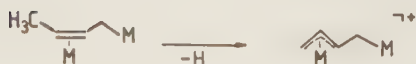


Während die Verbindungen 1 - 4 in Lösung befriedigende Stabilität zeigen, zersetzt sich 5 in CH_2Cl_2 sehr rasch. Auch im festen Zustand ist 5 bei RT instabil und zerfällt im Verlauf weniger Tage in beträchtlichem Umfang u. a. in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Die geringe Stabilität ist offensichtlich auf die gegenüber der in 1 - 4 vorliegenden Re-C- σ -Bindung um 106 kJmol^{-1} schwächere Mn-C-Bindung (116 kJmol^{-1}) zurückzuführen¹⁴⁾.

Nach orientierenden cyclovoltametrischen Messungen läßt sich 3 in CH_2Cl_2 irreversibel oxidieren und reduzieren. An die Neutralkomplexe 1 - 5 werden Nucleophile (z. B. OMe^- , $\text{Re}(\text{CO})_5^-$) nicht addiert.

Es bieten sich zwei Wege an, die Reaktivität der verbrückten Neutralkomplexe zu untersuchen:

1. die Addition von Elektrophilen
2. die Absenkung der LUMO-Energie durch Hydridabstraktion unter gleichzeitiger Erhöhung der Haptizität um 1



Die elektrophile Addition der metallorganischen Lewis-Säure $(OC)_5ReBF_3^{44)}$ scheint nach IR-spektroskopischen Befunden zu gelingen.

So ist die $\nu(NO)$ -Bande des Produkts ($\nu(NO) = 1710\text{ cm}^{-1}$) gegenüber dem Eduktkomplex um 110 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin findet sich die a_1 -Bande des $Re(CO)_5$ -Fragments bei 2150 cm^{-1} und freies BF_4^- - Indizien für einen kationischen Komplex C, der wegen seiner Instabilität analytisch nicht gesichert werden konnte.

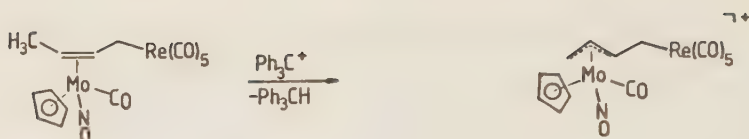


Daneben wurde die Möglichkeit der Abstraktion von Hydrid aus den methylsubstituierten $\eta^1:\eta^2$ -Brücken in 3 und 4 untersucht.

Durch mehrmalige Reaktionsfolge "Hydridabstraktion - nucleophile Addition" läßt sich ein hoher Substitutionsgrad des koordinierten Olefins erreichen⁴⁵⁾.

Mit 3 und 4 erscheinen die Erfolgsaussichten dieses Weges wegen der bereits vorliegenden M-C- σ -Bindung gering.

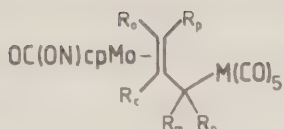
In den meisten der bekannten Fälle wird nämlich durch die Lewis-Säure Ph_3C^+ nicht die C-H, sondern die im Falle des Rheniums um 125 kJmol^{-1} schwächere, M-C-Bindung gespalten⁴⁶⁾.



Die Umsetzungen von 3 und 4 mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ führen zu instabilen, fahlgelben Verbindungen, deren IR-Spektren auf kationische $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3$ Komplexe hinweisen. NMR-spektroskopische Untersuchungen scheitern an der Schwerlöslichkeit der Komplexe. Da die Analytik zu hohe C/H-Daten liefert, steht die Lösung um die Natur dieser Produkte noch aus (s. demgegenüber 3.1.1.).

1.1.2. Diskussion der spektroskopischen Daten von 1 - 5

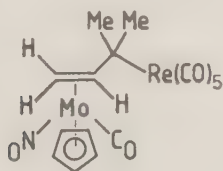
Obwohl ^{95}Mo -NMR Messungen der $\text{cpMo}(\text{CO})(\text{NO})(\text{allyl})^+$ -Kationen zumeist ein Gleichgewicht zwischen exo- und endo-Isomeren nachweisen konnten⁴⁷⁾, bildet sich im Falle von 1, 3 und 5 stereoselektiv nur ein Isomeres. Dagegen entstehen 2 und 4 - ^1H -NMR-spektroskopischen Befunden folgend - als Isomerengemische. Fluktuierendes Verhalten der $\eta^1\text{:}\eta^2$ -Brücke kann für 1 - 4 im Bereich von -60° ($-\text{RT}$: CD_2Cl_2) bis 80°C (RT - : $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) ausgeschlossen werden. Die Verschiebungen der allylischen Protonen werden - vergleicht man sie mit organisch substituierten Mo-Olefinkomplexen - zumeist bei höherem Feld gefunden. Dies steht im Einklang mit der Abschirmung, die man mit Übergangsmetallen zu erwarten hat.



Die gefundenen $^3J_{\text{trans}(\text{pc})}$ - bzw. $^3J_{\text{cis}(\text{oc})}$ -Kopplungen sind um durchschnittlich 5 Hz kleiner als die des freien Re- σ -Allyl-Komplexes $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ⁴⁸⁾. Durch das an das Olefin koordinierte chirale Molybdänfragment sind H_m und H_n diastereotop, was die beobachteten drastisch unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Protonen belegen.

Wie erwähnt wird 4 als Isomerengemisch isoliert, bei dem integrierbare cp-Signale auf ein 6 : 1 Verhältnis zweier Verbindungen hindeuten.

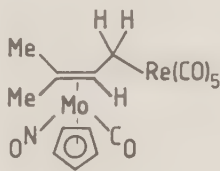
Die Isomeren lassen sich mit Hilfe von Entkopplungsexperimenten eindeutig zuordnen. Da der überwiegend in Lösung vorliegenden Verbindung ein charakteristisches Hochfeldproton H_m (0.5 - 1 ppm) fehlt, scheint folgendes Produktgemisch vorzuliegen:



4a

6

:



4b

1

Zur Bestätigung dieses Befundes bot sich die ^{95}Mo -Spektroskopie an⁴⁹⁾. Während sich das überwiegend vorliegende Isomer 4a problemlos nachweisen ließ, konnte die Resonanzfrequenz von 4b nicht gefunden werden.

2 fällt als 3 : 1 Diastereomerengemisch an. Die geringere Stereoselektivität der Bildung von 2 läßt sich auf die aus sterischen Gründen leicht einzusehende Dominanz der endo-Verbindung (exo : endo = 1 : 11⁴⁷⁾) zurückführen. Durch die Methyl-Gruppe wird die Konformations-Isomerisierung (s. S. 5, (2)) zum exo-Komplex erschwert und das Nucleophil kann auch am endo Isomeren cis zum NO-Liganden addiert werden.

Tab. 1: NMR-Daten der Komplexe 1 - 5

(δ [ppm], J[Hz], $h_{1/2}$ [Hz])

	^1H	J	^{13}C
	5.55 (cp,s,5H)	$^2J_{mn} = -12.7$	186.1 (ReCO(äq))
	4.51 (H_c ,m,1H)	$^3J_{nc} = 1.5$	181.5 (ReCO(ax))
<u>1</u>	2.53 (H_n ,dd,1H)	$^3J_{mc} = 11$	92.2 (cp)
	2.27 (H_p ,m,1H)	$^3J_{co} = 3.2$	73.0
	2.21 (H_o ,m,1H)	$^3J_{pc} = 11$	($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$)
	0.77 (H_m ,dd,1H)		21.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Re}$)

Tab. 1 (Fortsetzung): NMR-Daten der Komplexe 1 - 5

(δ [ppm], J[Hz], $h_{1/2}$ [Hz])

	δ	^1H	J	^{13}C	^{95}Mo
<u>2a</u>	5.56	(cp, s, 5H)	$^2J_{mn} = -10.7$	96.5 (cp)	
	2.31	(H _o , s(br), 1H)		28.8 (<u>CH</u> ₃)	
	2.25	(H _n , d, 1H)		c)	
	2.01	(Me _c , s, 3H)			
	1.75	(H _p , s(br), 1H)			
	1.00	(H _m , d, 1H)			

<u>2b</u> ^{c)}	5.50	(cp, s, 5H)		95.5 (cp)	
<u>3</u>	4.91	(cp, s, 5H)	$^2J_{mn} = -11.5$	236.8 (Mo <u>C</u> O)	
	4.17	(H _c , td(br), 1H)	$^3J_{nc} = 2.6$	185.7 (ReCO(äq))	
	3.10	(H _o , m, 1H)	$^2J_{op} = 5.9$	95.8 (cp)	
	2.11	(H _n , dd, 1H)	$^3J_{co} = 6.0$	c)	-1321
	1.67	(Me _p , d, 3H)	$^3J_{mc} = 12.2$	30.0 (<u>CH</u> ₃)	($h_{1/2} = 120$)
	0.62	(H _m , (t), 1H)		23.5 (<u>CH</u> ₂ Re)	
<u>4a</u>	5.48	(cp, s, 5H)	$^3J_{co} = 3.2$	238.8 (Mo <u>C</u> O)	
	4.29	(H _c , dd, 1H)	$^3J_{pc} = 12.2$	186.4 (ReCO(äq))	
	2.12	(H _o , dd, 1H)		182.0 (ReCO(ax))	
	2.04	(Me _n , s, 3H)		96.2 (cp)	-1212
	1.82	(H _p , d, 1H)		78.8 (<u>C=C</u>)	($h_{1/2} = 127$)
	1.52	(Me _m , s, 3H)		76.6 (<u>CH</u> ₃)	
				32.6 (<u>CH</u> ₃)	
				22.9 (<u>CH</u> ₂ Re)	

Tab. 1 (Fortsetzung): NMR-Daten der Komplexe 1 - 5

(δ [ppm], J[Hz], $h_{1/2}$ [Hz])

	δ	^1H	J	^{13}C
<u>4b</u> ^{c)}	5.54	(cp,s,1H)		96.9
	5.57	(cp,s,5H)	$^2J_{mn} = -12.5$	
	4.16	(H _c ,m,1H)	$^3J_{mc} = 9.8$	
<u>5</u> ^{b)}	2.58	(H _n ,d(br),1H)		
	2.30	(H _o ,H _p ,m,2H)		
	0.90	(H _m ,dd,1H)		

a) 1, 2, 4 und 5 in CD_2Cl_2 , 3 in C_6D_6 ; ^{13}C von 1 in C_6D_6

b) schlechte Homogenität, da Zersetzung in paramagnetische Verbindungen; deswegen keine ^{13}C - und ^{95}Mo -Spektroskopie möglich

c) nicht alle Signale bzw. Kopplungskonstanten konnten gefunden oder zugeordnet werden

Für die NMR-spektroskopisch leicht nachzuweisenden Isomeren wurden in einigen Fällen auch IR-spektroskopische Hinweise gefunden⁵⁰). Während bei 1 - 5 die $\nu(\text{CO})$ -Bande des Molybdäns durch die starke e-Bande des $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragments verdeckt ist, sollten die $\nu(\text{NO})$ -Banden von 2 und 4 die NMR-Resultate bestätigen. Tatsächlich zeigen die NO-Absorptionen der Komplexe 2 und 4 schwache Schultern (2: 1587(w,sh), 4: 1597(vw,sh)), die abermals auf das Vorliegen eines Isomerengemisches hinweisen.

Tab. 2: $\nu(\text{NO})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe 1 - 5 (CH_2Cl_2)

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
2125(m)	2125(m)	2125(s)	2124(m)	2103(m)
-	2103(w)	2103(w)	-	-
-	2072(vw)	2072(w)	-	-
2044(m)	2046(m)	2046(m)	2048(m)	2045(m)
2009(vs)	2012(vs)	2010(vs)	2009(vs)	2008(vs)
1979(s)	1982(s)	1980(s)	1982(s)	1986(s)
1950(sh,m)	1938(m)	1947(s)	1943(s)	1935(s)
1897(sh,w)	-	-	-	-
1596(s)	1607(s)	1612(s)	1610(s)	1593(s)

1.1.3. Kristallstrukturanalyse von 1

Die durch Abkühlen aus einer THF/CH₃NO₂-Lösung (1 : 1) erhältlichen orangen Kristallplättchen von 1 eignen sich für diffraktometrische Messungen. Die gefundene Struktur von 1 bestätigt den Angriff des Pentacarbonylrhenats an die koordinierte Allylgruppe cis zu NO im exo-Isomeren.

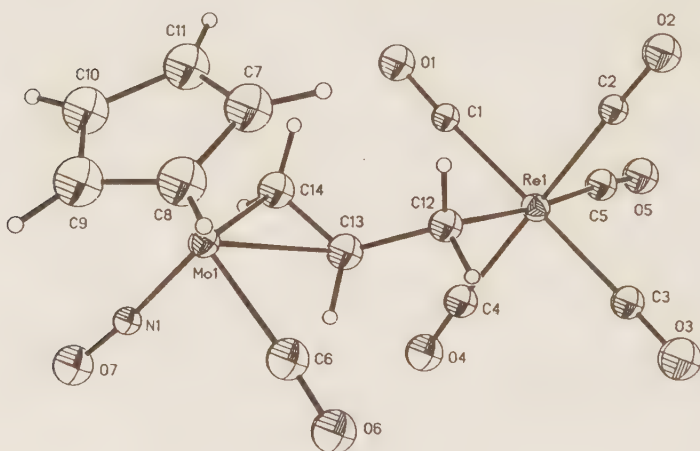


Abb. 1: Molekülstruktur von 1 im Kristall

Tab. 3: Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von 1

Re-C1	197(2)	Mo-N	182(1)	C6-Mo-N	90(1)
Re-C2	199(1)	C13-C14	137(3)	Mo-N-O7	173(1)
Re-C3	200(2)	Mo-C13	243(2)	Re-C12-C13	108(1)
Re-C4	201(2)	Mo-C14	225(2)	Mo-C13-C14	66(1)
Re-C5	191(2)	C12-C13	153(2)	Mo-C14-C13	80(1)

Der Abstand Re-Cl2 von 230.8 pm stimmt erwartungsgemäß mit den Re-C-Bindungslängen von $\text{H}_3\text{CRe}(\text{CO})_5$ (230.8 pm⁵¹⁾) und $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{Re}(\text{CO})_5$ (230.4 pm⁵²⁾) überein. Während für die vier in Richtung des Allylrestes gebeugten äquatorialen CO-Liganden des $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragments ähnliche (~199 pm) Re-C-Abstände gefunden werden, verkürzt der als Elektronendonator agierende Allylligand die trans-ständige Re-C5 Bindung durch die damit mögliche stärkere Re-C5-O5-Rückbindung auf 191 pm. Die ermittelte Bindungslänge Cl2-Cl3 von 153(2) pm deutet auf eine Einfachbindung hin. Dieser Befund wird durch den Re-Cl2-Cl3-Winkel von 108° am sp^3 -hybridisierten Cl2-Atom bestätigt. Die C-C-Abstände der Allyl-Brücke stimmen weitgehend mit denen in organisch substituierten Mo-Olefinkomplexen^{33b)} und $(\text{acac})\text{Pt}(\text{allyl})_2$ $\text{Pt}(\text{acac})$ ³⁷⁾ überein. Dahingegen werden bei 1 unterschiedliche Mo-C(allyl)-Abstände (Mo-Cl4: 225 pm; Mo-Cl3: 242 pm) gefunden, was wohl auf die Sperrigkeit des $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragments zurückgeführt werden kann.

Die Molybdän-Kohlenstoff-Abstände zum cp und CO sind für Molybdän-Komplexe, die diese Liganden tragen, typisch⁵³⁾. Der kleine Torsionswinkel (Cl3-Cl4 - Mo-C6) von 10° weist die Olefin C-C-Bindung als annähernd colinear bezüglich der Richtung der Mo-C6-Bindung aus. Dieses Ergebnis wird auch bei Produkten der Reaktion von $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{NO})(\text{allyl})]^+$ mit Enaminen gefunden^{33b)}. Im Gegensatz zu organisch substituierten Produkten liegt in 1 der olefinische Ligand um 180° verdreht vor, was einer Rotation um die Metall-Olefin-Bindung gleichkommt.

2. Reaktionen metallorganischer Nucleophile mit kationischen 4 π -Alkinkomplexen

Alkine nehmen in der metallorganischen Chemie wegen ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten mit Übergangsmetallen eine Sonderstellung ein.

Als gängigstes Reaktionsmuster sind Ligandensubstitutionen bekannt, die einfache π -Komplexe liefern⁵⁴⁾. Sehr komplexe Cyclooligomerisationsreaktionen führen zu cyclischen Alkin-Dimeren⁵⁵⁾, -Trimeren⁵⁶⁾ bzw. -Tetrameren⁵⁷⁾. In diese cyclischen Systeme werden überdies teilweise weitere Liganden wie z. B. CO⁵⁸⁾ eingebaut.

Diesem breiten Reaktionsspektrum koordinierter Alkine sind einige Übersichtsarbeiten⁵⁹⁾ gewidmet, wobei auch der organisch-synthetische Aspekt Berücksichtigung fand⁶⁰⁾.

Die Umsetzungen kationischer Alkinkomplexe des Platins⁶¹⁾, des Eisens⁶²⁾ und des Molybdäns⁶³⁾ waren Gegenstand zahlreicher Arbeiten. So addieren Alkin-Komplexe des Platins bzw. des Eisens Nucleophile unter Bildung von trans-Metall-Alkenylkomplexen.



M = Fe, Pt

Nur im Falle des sterisch anspruchslosen Hydrid-Ions wird beim Eisen eine cis-Addition beschrieben⁶⁴⁾.

Während das Alkin in dem obigen Eisen- bzw. Platin-Komplex als $2e^-$ -Donor fungiert, muß es in analogen Molybdän-Systemen - trägt man der $18e^-$ -Regel Rechnung - als $4e^-$ -Donor aufgefaßt werden⁶⁵⁾.

M. Green et al.⁶⁶⁾ fanden sehr vielfältige Reaktionen kationischer Molybdän-Alkin-Komplexe mit Nucleophilen:

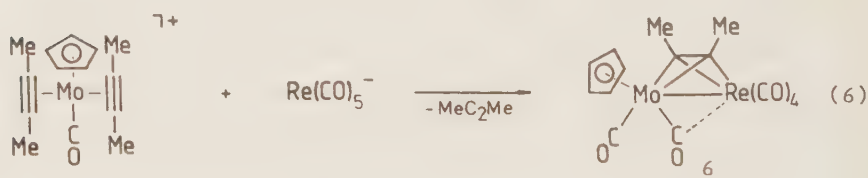
- (1) - direkter Angriff am Zentralatom⁶⁷⁾
- (2) - Bildung von η^3 -Allylkomplexen⁶⁸⁾
- (3) - Bildung von trans Molybdän-Alkenylkomplexen⁶⁹⁾
- (4) - Reaktion zu Metalla-Cyclopropenen⁷⁰⁾
- (5) - Bildung von Metalla(-exomethylen-)cyclopropenen⁷¹⁾

Die ebenfalls untersuchten nucleophilen Additionen an Bis-Alkinkomplexe weisen eine ebenso breite Reaktionspalette auf⁷²⁾. Mit dem starken Nucleophil¹³⁾ $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{cp}]^-$ setzt sich der Bis-Alkinkomplex $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R})_2]^+$ zu den Redoxprodukten $[\text{cpFe}(\text{CO})_2]_2$ und dem alkinverbrückten Komplex $[\text{Mo}(\text{MeC}_2\text{Me})_2\text{cp}]_2$ um⁷³⁾. Letzter entsteht auch aus dem Kation $[\text{cpMoCO}(\text{RC}_2\text{R})_2]^+$ mit Natrium-Amalgam als Reduktionsmittel⁷⁴⁾.

Durch die Verwendung schwächerer metallorganischer Nucleophile sollten Redoxprozesse zugunsten nucleophiler Additionsreaktionen – die im Folgenden Gegenstand der weiteren Diskussion sind – in den Hintergrund treten.

2.1. Umsetzung des Bisalkinkomplexes $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{MeC}_2\text{Me})_2]^+$ mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$

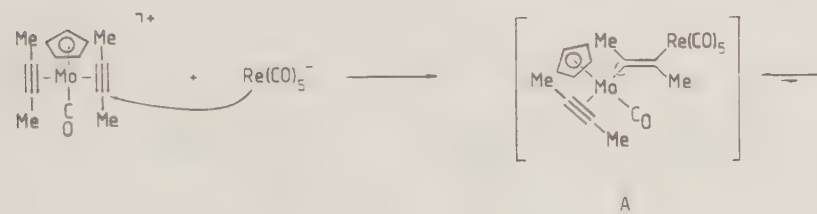
Während $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ mit $[\text{cpMoCO}(\text{PhC}_2\text{Ph})_2]^+$ ⁸³⁾ in unübersichtlicher Weise u. a. unter Bildung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ abreagiert, kann bei der Umsetzung mit dem analogen Molybdän-Bis-Butin-Komplex nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in 11%-iger Ausbeute ein gelbes Produkt eluiert werden. Es erweist sich anhand der spektroskopischen Daten (s. 2.1.1.) und der Kristallstrukturanalyse (s. 2.1.2.) als Heterobismetallatetrahedran 6.



Dies ist unseres Wissens nach das erste Beispiel einer im Zuge der nucleophilen Additionsreaktion stattfindenden Alkineliminierung. Im Eduktkomplex können die Alkin-Liganden als $3e^-$ -Donoren ⁷⁵⁾ aufgefaßt werden.

Das Nucleophil sollte sich zunächst an ein Alkin-C-Atom addieren, was zur Bildung des bimetallischen Komplexes A führt. Diese im Bereich der metallorganischen Chemie seltene Brücke⁷⁶⁾ hatten wir zunächst als synthetisches Ziel vor Augen. A befriedigt - betrachtet man das weiterhin an das Molybdän π -koordinierte Alkin als $4e^-$ -Donor - die elektronischen Bedürfnisse beider Metallzentren. Die Weiterreaktion läßt zunächst den folgenden Reaktionsmechanismus plausibel erscheinen:

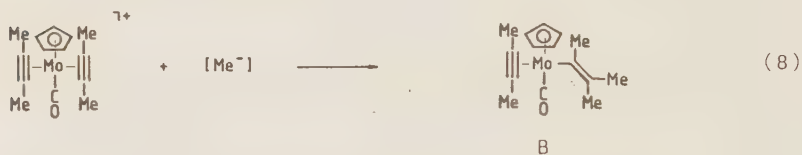
In A kann das Mo-koordinierte Alkin nicht mehr als $4e^-$ -Donor agieren. In diesem Falle ist das Mo-Zentralatom elektronisch unterversorgt ($16e^-$) und die cisoide Anordnung der beiden Metalle ermöglicht eine Wechselwirkung und schließlich eine Mo-Re-Bindungsbildung. Parallel dazu wandert ein Carbonyl-Ligand des Rheniums zum Molybdän, dessen 2π -Alkin eliminiert wird.



(7)

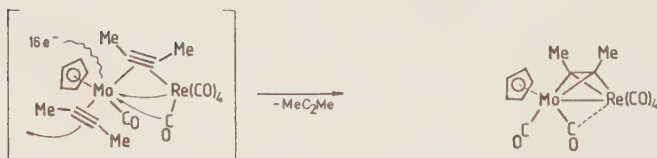


Der im obigen Mechanismus (7) als "labil" postulierte Komplex A kann mit organischen Nucleophilen problemlos gemäß (8) erhalten werden⁷²⁾.



In B fungiert das Butin weiterhin als 4π -Donor; A sollte also stabil sein.

Alternativ zu (7) könnte das Nucleophil $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ an der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zentral angreifen und - quasi als konzertierte Reaktion - durch CO-Übertragung der Butin-Ligand verdrängt werden.



In C liegt das $4\pi\text{-e}^-$ donierende Alkin orthogonal über der noch auszubildenden Mo-Re-Bindung und verursacht so am Mo-Atom ein Elektronendefizit (16 e^-), das durch CO-Wanderung und Bildung einer M-M-Bindung ausgeglichen wird.

2.1.1. Spektroskopische Daten von 6

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den für 6 zu erwartenden überein. Fluktuierendes Verhalten läßt sich im Bereich von 30 bis 70°C in C₆D₆ nicht nachweisen.

Eine ⁹⁵Mo-Resonanz kann nicht gefunden werden, was wohl auf die M-M-Bindung und die damit einhergehende Wechselwirkung des Molybdäns mit dem Quadrupolkern des Rheniums zurückzuführen ist.

Tab. 4: Spektroskopische Daten von 6

¹ H(C ₆ D ₆)	NMR (δ[ppm]; J[Hz])		IR [cm ⁻¹]	
	¹³ C(C ₆ D ₆)		(CH ₂ Cl ₂)	
4.64(s, cp, 5H)	232.20(Mo-CO)		v(CO _{term}):	2080(s)
2.44(s, Me, 6H)	198.47(Mo-CO, semibr)			2071(w)
	189.80(Re-CO, eq)			2032(w)
	184.94(Re-CO, trans)			2016(s)
	92.73(s, C=C)			2004(s)
	92.33(cp, (d))			1995(vs)
		¹ J _{CH} =177.8		1977(s)
		³ J _{CH} = 6.8		1954(vs)
	17.39(Me, q)			1944(s)
		¹ J _{CH} =130.1		1922(w)
				1916(m)
			v(CO _{br}):	1803(s)

2.1.2. Kristallstrukturanalyse von 6

Mit einem der durch Abkühlen einer gesättigten Hexan-Lösung auf -20°C erhältlichen orangen Kristalle von 6 wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

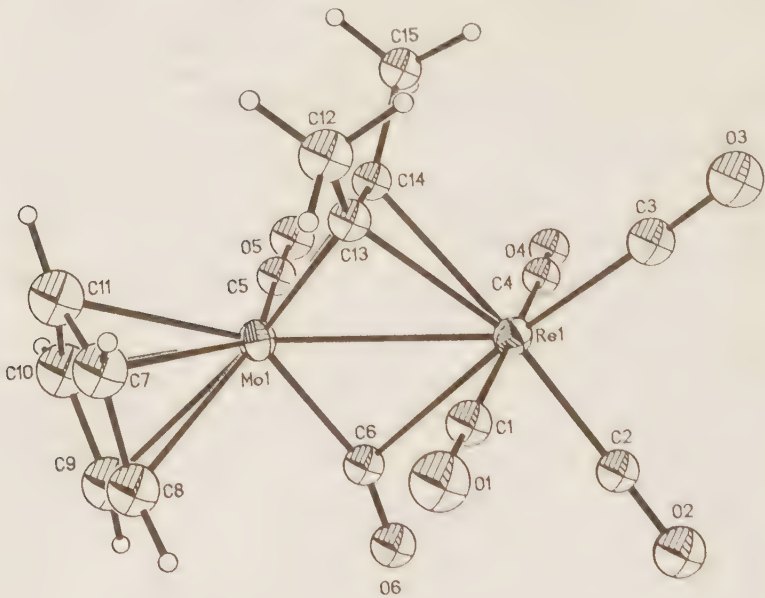


Abb. 2: Molekülstruktur von 6 im Kristall

Tab. 5: Relevante Bindungslängen (pm) von 6

Re-C1	196(1)	Re-Mo	291(2)	Mo-C13	215(1)
Re-C2	192(1)	Mo-C6	198(1)	C12-C13	152(2)
Re-C3	192(1)	Re-C13	227(1)	C14-C15	149(1)
Re-C4	201(1)	Re-C14	237(1)	C13-C14	128(2)
Re-C6	257(1)	Mo-C14	220(1)		

Tab. 6: Relevante Bindungswinkel ($^{\circ}$) von 6

C1-Re-C2	88.5(5)	C13-C14-C15	137.2(9)	Re-C13-Mo	82.2(4)
C2-Re-C3	91.9(6)	Mo-C6-O6	159.3(1)	Mo-C13-C14	74.6(7)
C2-Re-C1	88.6(5)	Re-C13-C14	78.2(8)	Re-C14-Mo	79.1(4)
C1-Re-C3	91.9(5)	C13-Re-C14	32.0(4)	Mo-C14-C13	71.0(7)
C3-Re-C4	95.1(5)	C13-Mo-C14	34.3(4)	Re-C14-C13	69.8(8)
C3-Re-C6	173.0(5)	C12-C13-C14	134.6(9)		

Der gefundene Mo-Re-Bindungsabstand ist mit 291 pm geringfügig kürzer als der in $\text{MoRe}(\text{CO})_3\text{cp}_3$ (296 pm)⁷⁷⁾. Als ungewöhnlich erweist sich der Abstand der C-C-Bindung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Butins}$ (128 pm), der gegenüber dem Bis-Alkin-Eduktkomplex (127 pm)⁷⁵⁾ unverändert ist. Gegenüber den Monoalkinkomplexen $[\text{cpMo}(\text{CO})\text{PPh}_3(\text{PhC}_2\text{Ph})]^+$ (129 pm)⁷⁸⁾ und $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{MeC}_2\text{Me})]^+$ (131 pm)⁷⁹⁾ ist der C13-C14-Abstand in 6 verkürzt.

Damit ist die orthogonal über der Mo-Re-Bindung liegende $\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Brücke}$ in 6 um ca. 8 pm kürzer ist als in den meisten bekannten Bismetallatetrahedranen⁸⁰⁾.

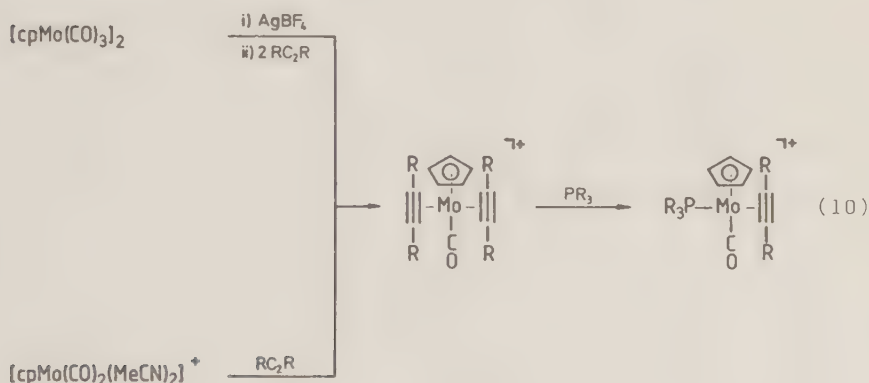
Die stark asymmetrische semiverbrückende Carbonylgruppe - als solche läßt sie sich nach Sappa⁸¹⁾ klassifizieren - ist in heterometallischen Clustern nicht ungewöhnlich.

Eine quantitative Strukturanalyse von Komplexen mit semiverbrückenden Carbonylgruppen wurde vor kurzem vorgestellt⁸²⁾.

Die Carbonyl-Liganden der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheit besetzen in nahezu idealer Weise (größte Abweichung: 5°) die Ecken eines Oktaeder-Ausschnitts. Eine fünfte Koordination wird durch das C6-Atom des verbrückenden Carbonyls belegt. Daneben weisen die Carbonylgruppen C2-02 und C3-03 recht kurze Re-C-Bindungslängen auf. Dies läßt sich - wie in 1.1.3. diskutiert - durch die Donorwirkung des trans zu den Carbonyl-Liganden postierten Tetraedran-Fragments und der daraus resultierenden besseren Möglichkeit der Re-CO- π -Rückbindung erklären.

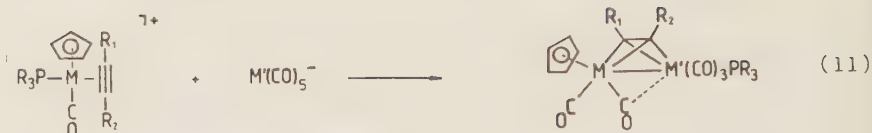
2.2. Synthese und Reaktivität der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Komplexe 7 - 19

Die Synthese kationischer Molybdän-monoalkinkomplexe gelingt nach M. Green durch Oxidation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}]_2$ mit AgBF_4 in Gegenwart eines Alkinüberschusses⁸³⁾. Der sich dabei bildende Bis(alkin)-Komplex kann durch Substitution eines Alkins gegen Phosphan in die Monoalkin-Verbindung überführt werden⁷⁹⁾. Der Bis(alkin)-Komplex ist aber auch durch den Austausch der beiden MeCN-Liganden in $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$ zugänglich⁸⁴⁾.



Den noch unbekannten kationischen Wolfram-Butinkomplex $[\text{cpW}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{MeC}_2\text{Me})]^+$ konnten wir aus dem Bis(butin)-komplex $[\text{cpW}(\text{CO})(\text{MeC}_2\text{Me})_2]^+$ ⁸⁵⁾ auf ganz analogem Weg durch Phosphanzusatz synthetisieren.

Setzt man $[\text{cpM}(\text{CO})(\text{PR}'_3)(\text{RC}_2\text{R})]^+$ bei -30°C in THF mit $\text{M}(\text{CO})_5^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) um, so bilden sich in glatter Reaktion die Heterobismetalltetrahedrane 7 - 19.



	M	M'	R ₁	R ₂	Phosphan
<u>7</u>	Mo	Re	Ph	Ph	PPh ₃
<u>8</u>	Mo	Re	Ph	Me	PPh ₃
<u>9</u>	Mo	Re	Me	Me	PPh ₃
<u>10</u>	Mo	Mn	Me	Me	PPh ₃
<u>11</u>	Mo	Re	Me	Et	PPh ₃
<u>12</u>	Mo	Re	Me	n-Prop.	PPh ₃
<u>13</u>	Mo	Re	Ph	Ph	PEt ₃
<u>14</u>	Mo	Re	Ph	Ph	PMe ₂ Ph
<u>15</u>	W	Re	Me	Me	PPh ₃
<u>16</u>	Mo	Re	Me	Me	PEt ₃
<u>17</u>	Mo	Re	Me	n-Prop.	PEt ₃
<u>18</u>	Mo	Re	Me	n-Prop.	P(n-Butyl) ₃
<u>19</u>	Mo	Re	Me	n-Prop.	P(cyclohexyl) ₃

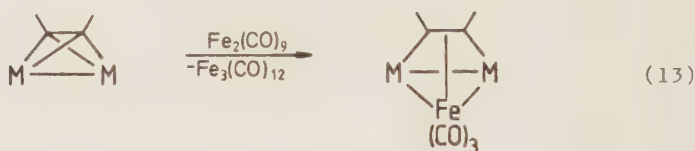
Auf diesem Wege ist erstmals eine gezielte Synthese von Heterobismetalltetrahedranen* möglich.

Während 7 - 15 auch analytisch befriedigend charakterisiert werden konnten, scheiterten alle Versuche die Komplexe 16 - 19 analysenrein zu erhalten.

* Die Komplexe 8, 11 und 12 enthalten vier verschiedene Ecken am Tetraeder und sind damit intrinsisch chiral.

Bei der Suche nach gezielten Cluster-Synthesen kommt der Cluster-Expansion mit Metallbausteinen eine immer größer werdende Bedeutung zu.

Neben den von Vahrenkamp vorgestellten Fragmenten cpRh und cpIr ⁸⁶⁾ hat besonders der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Baustein Verwendung gefunden⁸⁷⁾. Er wird leicht aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ freigesetzt und erweitert ein vorliegendes Bimetallatetrahedrangerüst zum Nido- $\text{M}_3\text{C}_2-(\mu^2 \parallel)$ -Cluster⁸⁸⁾.



Vor diesem Hintergrund wurde 3 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt. Nach 2-wöchiger Reaktionsdauer ist die Bande des verbrückenden Carbonyls verschwunden. Nach chromatographischer Aufarbeitung isoliert man den braunen Komplex A.

<u>A</u> $\nu\text{CO}(\text{cm}^{-1})$	CH_2Cl_2 : 2080(w) 2002(vs) 1933(s) 1905(s) 1707(s)
	Nujol : 2080(sh) 1998(vs) 1922(s) 1900(m) 1720(m)

Da paramagnetische Anteile eine NMR-spektroskopische Analyse verhindern, kann die Struktur von A nur durch eine Kristallstrukturanalyse gelöst werden.

Daneben wurden Untersuchungen zur Reaktivität dieser Dimetallatetrahedrane unternommen, wie z. B. Umsetzungen mit MeI , Et_3OBF_4 , AgBF_4 , Ethylen, Phosphanen und CO . Dabei konnten jedoch keine charakterisierbaren Komplexe gefaßt werden (s. exp. Teil).

2.2.1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 7 - 19

Wie die NMR-Daten belegen, entstehen die Verbindungen 7 - 11 und 15 als Gemische konfigurationsstabiler Diastereomere. Für 9 kann ein temperaturdynamisches Gleichgewicht der Isomeren 9a und 9b für den Bereich zwischen 20 und 60°C ausgeschlossen werden. Demgegenüber nimmt in Lösung das Verhältnis von 9a zu 9b im Verlauf von 18 h kontinuierlich ab. Im gleichen Maße, wie der Anteil am Isomeren 9a abnimmt, kommt es zur Zersetzung des Produkts. Diese scheint definiert abzulaufen, da die Konzentration an freiem Butin beständig steigt.

Tab. 7: ¹H-NMR Daten zur Temperatur- bzw. Zeitabhängigkeit des Isomerengemisches 9a : 9b in CDCl₃

	δ(ppm)		Verhältnis		Zeit X nach Abfüllen der Probe	T(°C)
	<u>9a</u>	<u>9b</u>	<u>9a</u>	<u>9b</u>		
Me	2.8	2.9	9.6	: 1	5 min.	-50
cp	5.26	5.3	10.0	: 1		
Me	2.8	2.9	9.2	: 1	15 min.	-24
cp	5.25	5.29	9.7	: 1		
Me	2.8	2.9	9.4	: 1	30 min.	-60
cp	5.25	5.29	9.5	: 1		
Me	2.8	2.9	1.75	: 1	18 h	20
cp	5.23	5.29	1.8	: 1		

Tabelle 8 gibt die ^1H -NMR Daten der Verbindungen 7 - 15 wieder, wobei das überwiegend vorliegende Isomer jeweils mit a gekennzeichnet wird.

Tab. 8: ^1H -NMR-Daten ($\delta[\text{ppm}]$) von 7 - 15 (CD_2Cl_2)

<u>7</u>	7.28-7.57(m, 25H, 5Ph)	<u>a</u>) 5.34(s, 5H, cp) <u>b</u>) 5.47
<u>8</u>	7.23-7.38(m, 20H, 4Ph)	<u>a</u>) 5.27(s, 5H, cp); 2.91(s, 3H, Me) <u>b</u>) 5.36(s, 5H, cp); 3.07(s, 3H, Me)
<u>9</u>	7.23-7.46(m, 15H, 3Ph)	<u>a</u>) 5.20(s, 5H, cp); 2.73(s, 6H, Me) <u>b</u>) 5.24(s, 5H, cp); 2.82(s, 6H, Me)
<u>10</u> ^{c)}	7.15(m, 15H, 3Ph)	5.28(s, 5H, cp); 2.70(s, 6H, Me) <u>a</u>) 5.30(s, 5H, cp); 3.09(q, 2H, CH_2)
<u>11</u>	7.45(m, 15H, 3Ph)	2.97(s, 3H, Me); 1.18(t, 3H, Me) <u>b</u>) 5.35
	7.24-7.55(m, 15H, 3Ph)	5.33(s, 5H, cp); 3.04(s, 3H, Me)
<u>12</u>	2.84-3.17(m, 2H, CCH_2) 0.96-1.16(m, 3H, CH_3)	1.43-1.79(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
<u>13</u>	7.21-7.29(m, 10H, 2Ph)	5.25(s, 5H, cp); 2.03(dt, 6H, PCH_2) 1.01(q, 9H, PCH_2CH_3)
<u>14</u>	7.21-7.36(m, 15H, 3Ph)	5.26(s, 5H, cp); 2.02(d, 6H, PCH_3) $^2J_{\text{HP}} = 9\text{Hz}$
<u>15</u> ^{c)}	7.32-7.65(m, 15H, 3Ph)	<u>a</u>) 5.34(s, 5H, cp); 2.86(s, 3H, Me) <u>b</u>) 5.41(s, 5H, cp); 2.96(s, 3H, Me)

(c) -schlechte Auflösung

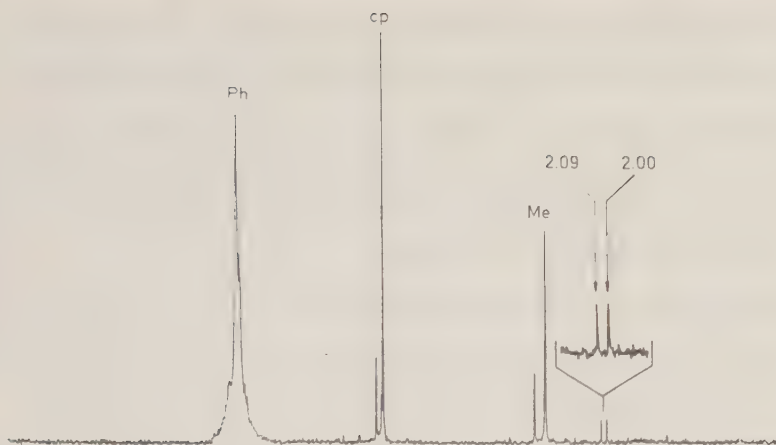
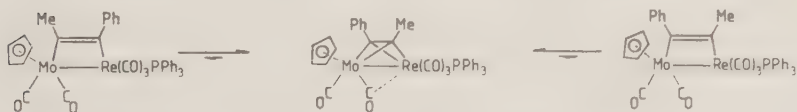


Abb. 3: ^1H -NMR von 8

Die Resonanzen bei 2.09 und 2.00 ppm deuten auf das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen zwei isomeren Bis-metallacyclobutenen und der Tetrahedranstruktur von 8 hin.



Ein solches Gleichgewicht wurde bereits 1970 von Iwashita diskutiert⁸⁹⁾ und war in der Folgezeit Gegenstand zahlreicher Arbeiten⁹⁰⁾.

Erst 1982 gelang Jaouen⁹¹⁾ durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen eines Heterobismetalltetrahedrankomplexes der eindeutige Nachweis dieses Gleichgewichts.

Möglich wurde diese Messung durch den Einsatz eines unsymmetrisch substituierten Alkins, wodurch der Komplex intrinsisch chiral wird. Ähnliche Gleichgewichte wurden in weiteren Arbeiten bestätigt⁹²⁾.

11 und 12 sollten als ebenfalls intrinsisch chirale Komplexe ein ähnliches Verhalten wie 8 zeigen; der spektroskopische Nachweis läßt sich hier jedoch nicht eindeutig erbringen. Die Klasse der chiralen Tetrahedrane wird intensiv erforscht. Dabei gelang es Dimetalla-⁹³⁾ und Trimetallaspezies⁹⁴⁾ in die Enantiomeren aufzutrennen.

Tabelle 9 gibt die ^{31}P -Verschiebungen von 7 - 15, der Edukte⁷⁹⁾, sowie der nichtkoordinierten Phosphane⁹⁵⁾ wieder. Die Intensität des jeweils unter b aufgeführten Isomeren blieb in allen Fällen unter 15 %. Bei 14 - hier ist das Phosphan unsymmetrisch substituiert - könnten auch Rotamere auftreten⁹⁶⁾, die jedoch nicht nachgewiesen wurden.

Tab. 9: ^{31}P -Verschiebungen ($\delta[\text{ppm}]$) von 7 - 19 (THF)

	Produkte		Edukte	Phosphan
<u>7</u>	16.5	-	54.8 - 55.4	-6 - -8
<u>8</u>	<u>a</u> 15.9	<u>b</u> 40.5	"	"
<u>9</u>	<u>a</u> 16.9	<u>b</u> 24.2	"	"
<u>10</u>	<u>a</u> 68.4	<u>b</u> 88.3	"	"
<u>11</u>	16.5 ^{a)}	-	"	"
<u>12</u>	16.6	-	"	"
<u>13</u>	<u>a</u> -6.3	<u>b</u> 39.1	49.6	-19 - -20
<u>14</u>	-28.5	-	-	-46 - -48
<u>15</u>	17.1 ^{a)}	-	30.5	-6 - -8

a) CH_2Cl_2

Neben dem zu erwartenden Tieffeldshift gegenüber den unkoordinierten Phosphanen findet man (mit Ausnahme von 10) im Vergleich mit den Mo-Eduktkomplexen jeweils einen Hochfeldshift der Produktresonanzen. Da für 9 die Kristallstrukturanalyse (s. 2.2.2.) eine Phosphanwanderung belegt, kann durch die sehr ähnlichen Verschiebungen von 7 - 11 und 15 auch durch die ^{31}P -Spektroskopie die Wanderung des Phosphans an das Rhenium nachgewiesen werden.

Der schlüssigste Beleg der in allen Fällen stattfindenden Phosphanwanderung läßt sich durch Vergleich der IR-Spektren erbringen. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Komplexe 7 - 19 sind nach Lage und Intensität außerordentlich ähnlich.

Tab. 10: $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe in CH_2Cl_2 (7 - 15) bzw. Nujol (16 - 19)

<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
2083(w)	2084(w)	2060(w)	2090(vw)	2079(w)
2043(m,sh)	2044(m)	2037(m)	2056(m)	2039(m)
2025(m)	2027(w)	2020(vw,sh)	2019(m)	2021(vw)
2003(w)	2003(m)	1992(m)	1973(s)	1985(m)
1973(vs)	1970(vs)	1960(vs)	1936(vs)	1951(vs)
1934(m)	1928(s)	1898(s,br)	1921(s,sh)	1902(s,br)
1900(m)	1902(s)		1877(m)	
1770(m)	1770(m,br)	1756(m,br)	1810(m,br)	1761(m,br)

Tab. 10 (Fortsetzung): $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe
in CH_2Cl_2 (7 - 15) bzw. Nujol (16 - 19)

<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
2079(w)	2104(vw)	2083(vw)	2077(w)
2037(m)	2039(m)	2041(m)	2032(m)
2025(w,sh)	-	2029(w,sh)	2024(w,sh)
1989(m)	2000(w)	-	1992(w)
1958(vs)	1968(vs)	1967(vs)	1956(vs)
1900(s,br)	1925(m)	1905(s,br)	1899(s,br)
	1893(s)		
1755(m)	1747(m)	1738(m)	1750(m,br)
<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>
-	2080(w)	2062(w)	2082(vw)
-	-	-	2024(m)
-	2018(m)	2020(w)	2008(w)
-	1986(w)	1979(s)	1990(w)
1938(vs)	1948(vs)	1947(s)	1949(s)
1907(m)	1915(m)	1910(m,sh)	1918(m)
1886(s)	1895(s)	1892(s)	1867(s)
1732(m)	1747(s)	1750(s)	1772(s)

Daneben zeigen alle Nujol Spektren $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Valenzschwingungen der $\eta^2:\eta^2$ Brücke bei 1595 cm^{-1} . Diese Wellenzahl deutet in Übereinstimmung mit dem C-C-Abstand von 2 auf eine etwas aufgeweitete Doppelbindung hin.

2.2.2. Kristallstrukturanalyse von 9

Aus einer gesättigten THF-Reaktionslösung können durch langsames Einengen orangefarbene Kristalle von 9 gezogen werden.

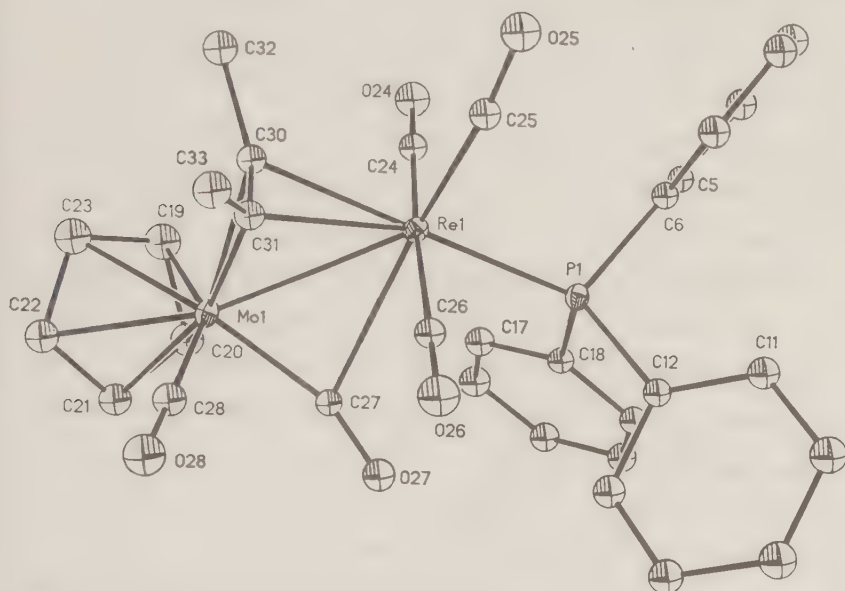


Abb. 4: Molekülstruktur von 9 im Kristall

Tab. 11: Ausgewählte Winkel (°) von 9

Mo-C30-Re	84.5(7)	C31-C30-C32	132.6(8)
Mo-C27-O27	160.6(4)	C30-C31-C33	134.9(9)
Mo-C31-C33	142.0(7)	Mo-C30-C32	136.6(7)
Re-C30-C32	130.1(6)	Mo-C28-O28	179.0(7)
Re-C31-C33	130.2(8)	C24-Re-C25	90.9(5)
Mo-C31-Re	81.6(4)	C26-Re-C25	91.5(5)

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen (pm) von 9

Mo-Re	294.3(2)	C30-C31	133.3(8)	Mo-C27	193.9(6)
Mo-C30	213.9(5)	Mo-C31	221.5(4)	Re-C27	267.5(2)
Re-C30	223.4(6)	Re-C31	225.7(6)	Mo-C28	195.5(7)
Re-C24	197.4(6)	Re-P	243.5(2)	Re-C25	188.6(5)

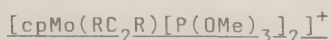
Der Metall-Metall-Bindungsabstand liegt im Bereich der bisher für 6 (291.1 pm) und $\text{MoRe}(\text{CO})_3\text{cp}_3^{77)}$ (296 pm) ermittelten Werte.

Im Vergleich zum Eduktkomplex und im Gegensatz zu 6 (s. 2.1.2.) ist das im Abstand von ~ 150 pm orthogonal über der Mo-Re-Achse liegende $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Alkin auf 133.3 pm aufgeweitet. Dies deckt sich mit den bisher von Bismetalltetrahedranen bekannten Strukturdaten⁸⁰⁾.

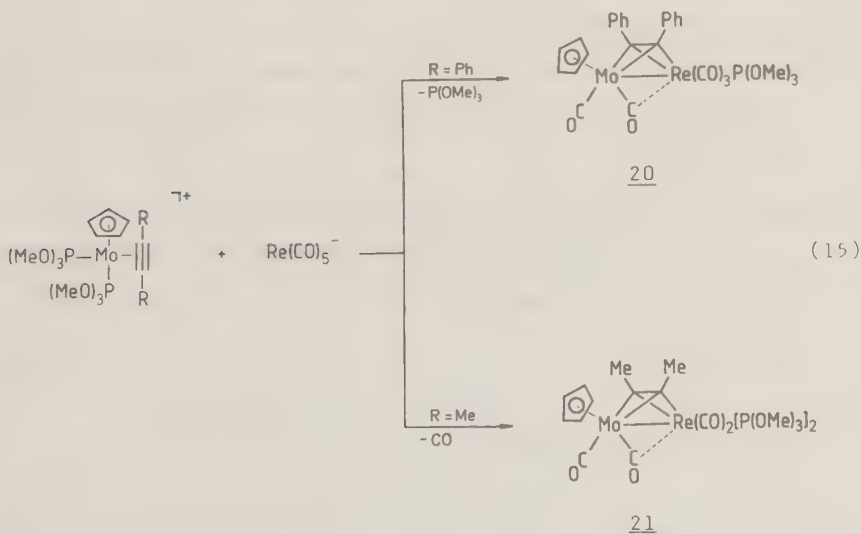
Die Bindung C30-C31 ist colinear zu Re-C24 und Re-C26.

Während die drei an das Rheniumatom koordinierten Carbonylliganden die äquatorialen Positionen eines Oktaederfragments besetzen, bleibt dem PPh_3 -Liganden die apicale Koordinationsstelle, die dem M_2C_2 -Fragment genau gegenüber liegt, vorbehalten.

2.3. Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ mit Komplexen des Typs



Setzt man anstelle der unter 2.2. vorgestellten Eduktkomplexe $[\text{cpMo}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{MeC}_2\text{Me})]^{1+}$ bzw. $[\text{cpMo}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{PhC}_2\text{Ph})]^{1+}$ mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ um, so kommt es im Verlauf weniger Minuten zur Reaktion. Sie zeigt sich durch Farbumschlag von violett nach braungelb an. Die Reaktion läuft je nach Art des Eduktkomplexes unterschiedlich ab. Nur mit dem But-2-in-Komplex läßt sich CO-Entwicklung nachweisen ($\nu(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$ 97)). Von 20 und 21 wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Sie bestätigen den Reaktionsverlauf nach (15).



Triebkraft des Ligandenaustausches zwischen den beiden Metallatomen wird in Analogie zu 2.2. die im Vergleich zu $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ sterische Beanspruchung des Molybdän-Atoms sein. Dies läßt sich präparativ belegen. Ist das metallorganische Nucleophil cp-substituiert, wird ein anders substituiertes Produkt gefunden (s. 2.5.).

Die Bildung der Produkte 20 und 21 läßt sich ebenfalls auf sterische Effekte zurückführen.

Wie die Kristallstrukturanalysen zeigen, ist bei 20 die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Wanderung an die äquatorialen Koordinationsstellen des Rheniums durch die sperrigen Phenylreste verhindert. Allein die apicale Position, die durch $\text{P}(\text{OMe})_3/\text{CO}$ -Austausch auf der dem Tolan gegenüberliegenden Seite erreicht wird, ist für den Phosphit-Liganden zugänglich.

Demgegenüber schließen die räumlich anspruchslosen Methylgruppen des Butins einen zweifachen Ligandenaustausch zu 20 nicht aus.

Während 20 eine ähnliche Stabilität wie 7 - 19 aufweist (s. 2.2.), zersetzen sich die orangefarbenen Kristalle von 21 an Luft im Verlauf eines Tages in ein schwarzes, noch carbonylhaltiges Pulver.

2.3.1. Spektroskopische Daten von 20 und 21

Die IR-Spektren beider Verbindungen weisen in Lösung sowie in Nujol die für $\text{M-M}'$ Tetrahedrane ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}$) unabhängig vom Phosphan- bzw. Phosphitsubstitutionsgrad - charakteristischen Banden der verbrückenden Carbonyle auf.

Während die Daten von 20 der Erwartung entsprechen, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 21 eine ungewöhnlich breite Butin Resonanz bei 2.48 ppm. Zwar stimmt das Verhältnis der Protonen Butin zu cp = 6/5, jedoch läßt sich weder die Intensität noch die Multiplizität des $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Signals erklären. Im ^{13}C -Spektrum von 21 können die verbrückenden C-Atome nicht eindeutig zugeordnet werden. Da das cp-Signal leicht asymmetrisch ist, erscheint - unter Berücksichtigung der ^{13}C Daten von 6 (s. 2.1.1.) - das zufällige Zusammenfallen beider Resonanzen möglich.

Tab. 13: Spektroskopische Daten von 20

NMR (δ [ppm], J[Hz])		IR ($\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$)	
^1H (CD_2Cl_2)	^{31}P (THF)	(CH_2Cl_2)	
7.2-7.32 (m, 10H, 2Ph)		2114(w)	2026(s, sh)
5.26 (s, 5H, cp)	121	2012(s)	1976(vs)
3.61 (d, 9H, 3Me)		1935(m)	1900(s)
$^3\text{J}_{\text{PH}}=11.7$		1848(m, sh)	

Tab. 14: Spektroskopische Daten von 21

NMR (δ [ppm], J[Hz]; CD_2Cl_2)			IR ($\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$)	
^1H	^{13}C	^{31}P	(CH_2Cl_2)	
2.48(s(br), 6H, Me)	17.8(Me), 20.3(?)	116.3	2115(w)	2027(w)
3.48(t, 24H, OMe)	31.0(OMe), 92.3(cp)		1975(vs)	1922(s)
$^3\text{J}_{\text{PH}}=10.7$	92.7($\text{C}=\text{}$), 206.8		1891(s)	1768(m)
5.14(s, cp, 5H)	237.0, 238.1, 241.7			

2.3.2 Kristallstrukturanalysen von 20 und 21

Einen stichhaltigen Beleg für die in (15) formulierten Reaktionsverläufe liefern die Kristallstrukturanalysen von 20 und 21.

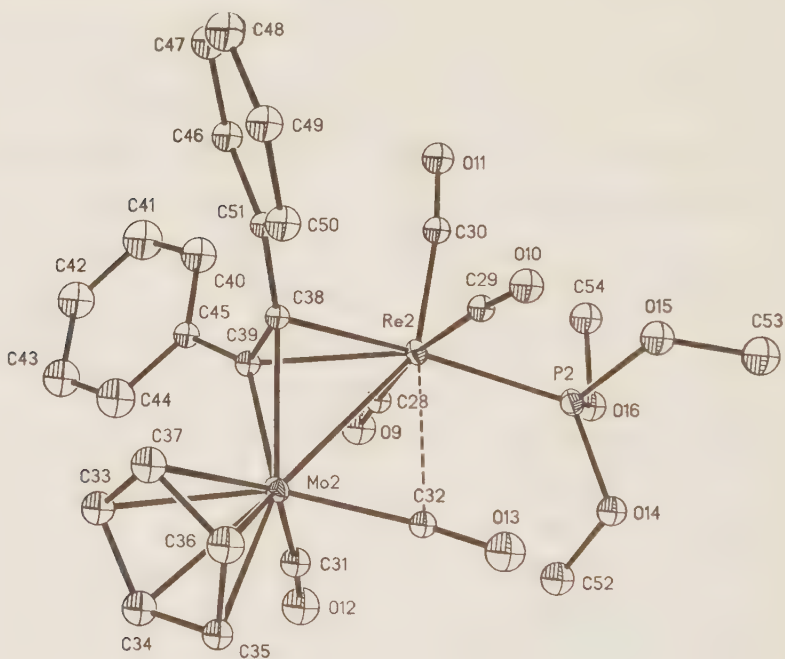


Abb. 5: Molekülstruktur von 20 im Kristall

Tab. 15: Ausgewählte Winkel ($^{\circ}$) von 20

C38-C39-C45	134.7(20)	Mo-C32-O13	166.0(20)
C39-C38-C51	143.6(18)	C38-Mo-C39	37.0 (8)
C30-Re-C29	88.8 (7)	P-Re-C29	86.0 (8)
C26-Re-C30	91.4 (9)	C38-Re-C39	34.8 (8)

Tab. 16: Ausgewählte Bindungslängen (pm) von 20

Mo-Re	295.9(3)	C38-C39	139(3)	Mo-C38	224(2)
Re-P	236.3(7)	Mo-C32	199(2)	Re-C38	234(3)
Re-C39	232 (2)	Re-C32	289(2)	Mo-C39	213(2)

Abbildung 5 sowie die Daten in den Tabellen 15 und 16 beziehen sich auf eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen. Im anderen Molekül erwiesen sich zwei Methoxygruppen als fehlgeordnet.

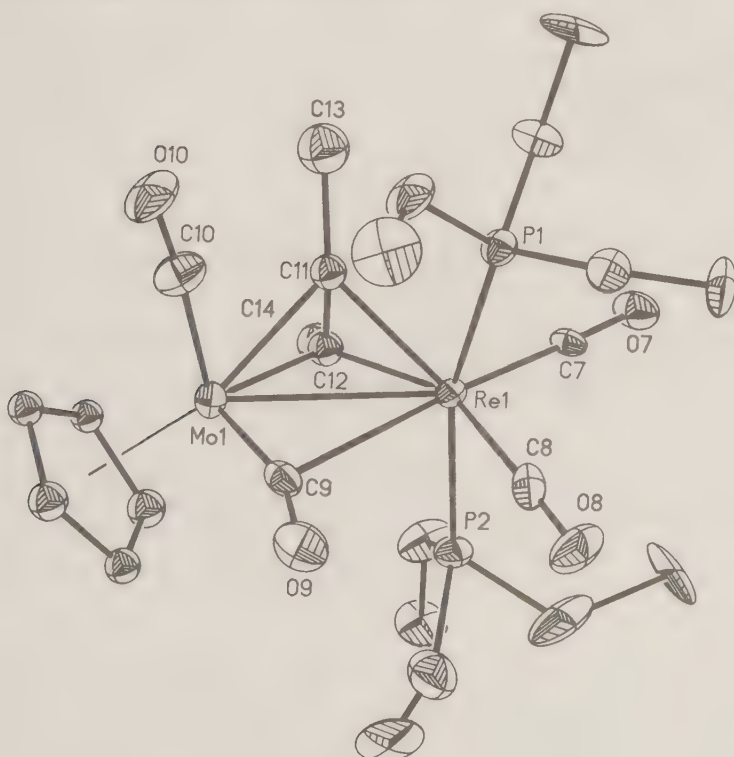


Abb. 6: Molekülstruktur von 21 im Kristall

Tab. 17: Ausgewählte Winkel (°) von 21

P1-Re-P2	182.8(2)	C11-Mo-C12	35.3(8)	Mo-C9-O9	161 (2)
C12-C11-C13	129 (2)	P1-Re-C7	84.8(6)	P2-Re-C7	89.7(6)
C11-C12-C14	131 (2)	C11-Re-C12	35.1(8)	Mo-C9-O9	161 (1)

Tab. 18: Ausgewählte Bindungslängen (pm) von 21

Mo-C12	214(3)	Mo-C9	187(2)	Re-P2	239.4(6)
Mo-C11	219(2)	Re-C8	190(2)	Re-P1	234.7(6)
Re-C11	218(3)	C11-C12	131(3)	Mo-Re	291.8(2)
Re-C12	219(2)				

Die Strukturen beider Verbindungen sind im Tetrahedran-gerüsts denen von 6 und 9 sehr ähnlich.

Der Winkel P1-Re-P2 von 182.8° weist in 21 die beiden Phosphit-Liganden als gegenüberliegend aus.

2.4. Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ mit $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{PhC}_2\text{Ph})]^+$

Anlehnend an die unter 2.2. vorgestellten Ergebnisse sollte auch in diesem Falle ein Tetrahedrankomplex entstehen. Ein IR-Spektrum der Reaktionslösung (in THF) zeigt jedoch keine $\nu(\text{CO})$ -Bande eines semiverbrückenden Carbonyls und deutet auf einen anderen Reaktionsverlauf hin. Nach säulen-chromatographischer Aufarbeitung gelingt in geringer Aus-beute die Isolierung des gelben 22, dem nach IR- und NMR-Daten die in (16) wiedergegebene Struktur zugewiesen wird.



22 wird nach einem unübersichtlichen Mechanismus ge-bildet. So muß im Zuge der Umsetzung das Molybdänatom einen weiteren CO-Liganden aufnehmen, was die Bildung von ausbeutereduzierenden $\text{Mn}_y(\text{CO})_x^{n-}$ Clustern (wie z. B. $\text{Mn}_4(\text{CO})_{17}^{2-}$ 98) erfordert.

Der in Abbildung 7 wiedergegebene $\nu(\text{CO})$ -Bereich weist in 22 durch die $a_1(1)$ -Bande bei 2091 cm^{-1} eine neutrale Pentacarbonylmetall-Gruppe nach.



Abb. 7: $\nu(\text{CO})$ -Bereich von 22 (Nujol)

Die in Tabelle 15 mit den $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen aufgeführten NMR-Daten stehen in Übereinstimmung mit der für 22 formulierten Struktur⁹⁹⁾.

Tab. 19: Spektroskopische Daten von 22

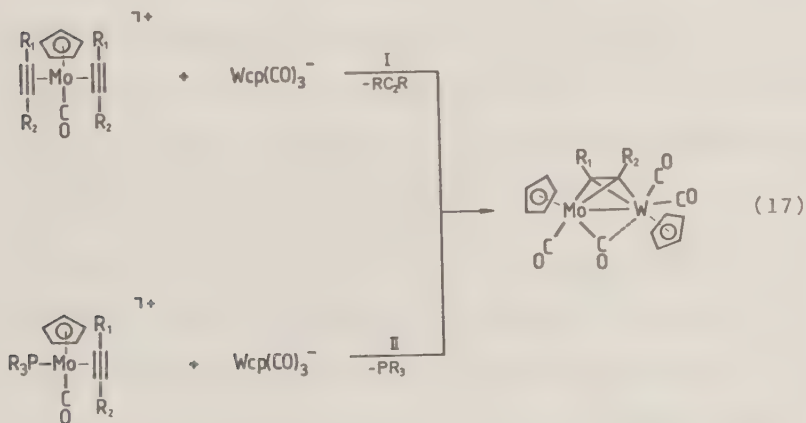
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)^{\text{b)}$	NMR ($\delta[\text{ppm}]$) ^{a)}		IR ($\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$)	
	$^{13}\text{C}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$		(Nujol)	
7.46 (Ph)	128.7-133.8 (Ph)		2091(m)	2008(m)
5.30 (cp)	97.6	(<u>C=C</u>)	1992(s)	1973(w)
	89.6	(cp)	1948(s)	1934(s)
	87.8	(C= <u>C</u>)	1912(w)	1899(vw)

a) schlechte Homogenität

b) Integration weder in C_6D_6 noch in CD_2Cl_2 wegen sich jeweils überlagernder Signale möglich; in d^6 -Aceton kommt es zur Zersetzung

2.5. Synthese von $\text{cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-RC}_2\text{R})\text{W}(\text{CO})_2\text{cp}$ (23 - 26)

Setzt man $\text{Wcp}(\text{CO})_3^-$ mit kationischen Bisalkinkomplexen des Typs $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R})_2]^+^{83)}$ um, kommt es nach (17)I in Übereinstimmung mit den in 2.1. vorgestellten Ergebnissen unter Alkineliminierung zur Bildung der Mo-W-Tetrahedrane 23 - 26. Diese sind nach (17)II auch durch nucleophilen Angriff an die Monoalkin-Komplexe $[\text{cpMo}(\text{CO})\text{PR}_3(\text{RC}_2\text{R})]^+$ zugänglich. Im Gegensatz zu den in 2.2. beschriebenen Reaktionen ist das cp-substituierte Nucleophil $\text{Wcp}(\text{CO})_3^-$ sterisch stärker beansprucht. Damit ist eine Wanderung des Phosphans nicht mehr möglich; vielmehr wird dieses eliminiert.



	R_1	R_2
<u>23</u>	Me	Me
<u>24</u>	Et	Me
<u>25</u>	Ph	Me
<u>26</u>	Ph	Ph

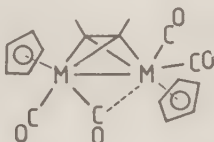
Die weinroten Komplexe 23 - 26 sind im festen Zustand oxidationsstabil; in CH_2Cl_2 -Lösung tritt allmählich Zersetzung ein.

Wählt man zur Synthese von 23 - 26 Weg (17)II, d. h. geht man von phosphansubstituierten Monoalkinkomplexen aus, so kommt dem Phosphan eine entscheidende Rolle zu. Zum einen fördern sterisch anspruchsvolle Reste die Eliminierung des Phosphans und zum anderen sollte seine Basizität und damit die M-P-Bindung möglichst schwach sein. Wie sich experimentell bestätigen ließ, erfüllt PPh_3 durch seine mäßige Basizität¹⁰⁰⁾, gepaart mit dem großen räumlichen Anspruch der drei Phenylgruppen¹⁰¹⁾ im besonderen Maße beide Forderungen. Auch das deutlich basischere $\text{P}(\text{nBu})_3$ läßt noch die Isolierung von analysenreinem 26 zu. Die Ausbeuten sind durch Konkurrenzreaktionen deutlich geringer. Auch bei der Reaktion von PMe_2Ph bzw. PEt_3 substituierten Mo-Monoalkinkomplexen werden Verbindungen des Typs 23 - 26 gebildet. Daneben findet man im IR-Spektrum mehrere Banden, die in Lage und Intensität den phosphansubstituierten Mo-Re-Bis-metallatetrahedranen entfernt ähnlich sind. In diesen Fällen kann neben freiem Ligand auch koordinierter Phosphor durch ^{31}P -NMR-Spektren nachgewiesen werden.

Scheinbar tritt bei Verwendung kleiner und basischer Phosphane die Bildung PR_3 -substituierter Mo-W-Tetrahedrane in den Vordergrund.

2.5.1. Diskussion der spektroskopischen Daten der Verbindungen 23 - 26

Die zu 23 - 26 analogen homometallischen Tetrahedrane $\text{cp}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-RC}_2\text{R})\text{M}(\text{CO})_2\text{cp}$ ($\text{M} = \text{Mo}^{102}$, $\text{M} = \text{W}^{103}$) sind seit geraumer Zeit bekannt. Die spektroskopischen¹⁰⁴⁾ Eigenschaften der Komplexe wurden eingehend studiert. Kristallstrukturanalysen¹⁰⁵⁾ zeigten, daß einem der vier Carbonylliganden eine verbrückende Funktion zukommt.



Eine semiverbrückende Carbonylgruppe zwischen zwei ansonsten äquivalenten Metallen widerspricht intuitiven Erwartungen, da aus Symmetriegründen ein komplementäres Paar semiverbrückender Carbonylliganden zu erwarten wäre.

Die von Cotton vorgestellte Interpretation führt dieses Phänomen allein auf sterische Gründe zurück¹⁰⁶⁾.

Die ^{13}C -NMR-Daten der homometallischen Tetrahedrane stehen in Einklang mit den kristallographischen Befunden:

Bei tiefer Temperatur finden sich vier Carbonylresonanzen, wohingegen beim Aufwärmen der Austausch der terminalen mit der semiverbrückenden Carbonylgruppe beobachtet werden kann¹⁰⁶⁾.

Im Gegensatz dazu läßt sich bei den heterometallischen Komplexen 23 - 26 die semiverbrückende Carbonylgruppe im

^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nachweisen.

Auch im IR-Spektrum der Lösungen von 23 - 26 wird die verbrückende Carbonylgruppe beobachtet.

Tab. 20: $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe

23 - 26 (CH_2Cl_2)

<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
1976(s)	1975(s)	1982(s)	1985(s)
1940(w,sh)	1955(w,sh)	-	1953(w)
1904(vs)	1902(vs)	1912(vs)	1918(vs)
1823(m,br)	1821(m,br)	1827(m,br)	1832(m)

Tab. 21: ^1H -NMR-Daten ($\delta[\text{ppm}]$) von 23, 25 (C_6D_6), 24
und 26 (CD_2Cl_2)

<u>23</u>	2.50(s, 6H, Me)	4.78(s, 5H, cp)	4.86(s, 5H, cp)

<u>24</u>	0.80(t, 3H, CH_3)	2.64(q, 2H, CH_2)	2.76(s, 3H, Me)
	5.16(s, 5H, cp)	5.25(s, 5H, cp)	

<u>25</u>	2.67(s, 3H, Me)	4.79(s, 5H, cp)	4.82(s, cp, ?)
	4.84(s, 5H, cp)	7.07-7.39(m, 5H, Ph)	

<u>26</u>	5.17(s, 5H, cp)	5.30(s, 5H, cp)	6.96-7.24(m, 10H, Ph)

Tab. 22: ^{13}C -NMR-Daten (δ [ppm]) von 23 (C_6D_6), 24, 25
und 26 (CH_2Cl_2)

<u>23</u>	22.0(Me)	72.8(<u>C</u> Me)	89.4(cp)	91.4(cp)
	218.5(CO,br)	230.8(CO,term)		

	16.2(CH_2CH_3)	23.5(<u>CH</u> ₂ Me)	28.7(<u>CCH</u> ₃)	89.2(<u>C</u> Me)
<u>24</u>	90.0(cp)	91.0(<u>C</u> Me)	91.8(cp)	217.7(CO)
	219.9(CO,br)	230(CO,term)	232.1(CO,term)	

	23.8(Me)	58.6(?)	77.7(<u>C</u> Me)	90.6(cp)
<u>25</u>	90.9(<u>C</u> Ph)	92.5(cp)	125.5, 128.5, 130.5, 146.4(Ph)	
	217.9(CO,br)	218.5(CO,br)	230.6(CO,term)	231.3(CO,term)

	72.0(<u>C</u> Ph)	91.3(cp)	93.3(cp)	
<u>26</u>	125.7-133.8(Ph)		218.2(CO,br)	229.1(CO,term)

Vergleichbare ^{13}C -Daten der Mo-Mo-Tetraedrane sind einer Arbeit von Curtis zu entnehmen¹⁰⁷⁾.

Die Komplexe 24 und 25 sind chiral. Als ein NMR-spektroskopischer Hinweis auf vorliegende Diastereomere von 25 könnte ein weiteres Signal im cp-Bereich bei $\delta = 4.82$ ppm ($I < 5\%$) gewertet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 23 zeigt nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur nicht mehr die charakteristische Resonanz der Methylgruppe der Butinbrücke (2.50 ppm), und es tritt die Verschiebung des freien Butins ($\delta = 1.55$ ppm¹⁰⁸⁾) auf.

Da die beiden cp-Signale weiterhin ein 1 : 1-Verhältnis zeigen, erscheint die Bildung des analytisch allerdings noch nicht bestätigten Komplexes $\text{cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{W}(\text{CO})_2\text{cp}$ wahrscheinlich.

Die Abspaltung des Alkins aus 23 kommt einer Rückreaktion der am weitest verbreiteten Bismetallatetrahedransynthese gleich, bei der ein Alkin an eine M-M-Dreifachbindung addiert wird. Eine gezielte (z. B. photochemische) Alkin-Abspaltung wäre ein präparativ interessanter Weg zu nur schwierig zugänglichen Hetero-M-M'-Dreifachbindungen. Die Bildung einer Molybdän-Wolfram-Dreifachbindung wird in der Literatur bereits beschrieben¹⁰⁹⁾.

2.6. Literaturübersicht zu Bismetallatetrahedrankomplexen

Über Verbindungen, die ein tetraedrisches C_2M_2 -Fragment aufweisen, wurde erstmals 1954 von Steinberg berichtet¹¹⁰⁾, der in einer Druckreaktion $Co_2(CO)_8$ mit Acetylen umsetzte.



Durch Variation des eingesetzten Alkins konnten in der Folgezeit 90 verschiedene Biscobaltatetrahedrane synthetisiert werden¹¹¹⁾. Einige dieser Komplexe fanden präparatives Interesse. Als ein Beispiel sei $Co_2(CO)_6PhC_2Ph$ ¹¹²⁾ angeführt, das sowohl die Trimerisierung von Tolan in Dioxan (100°C) mit 95%-iger Ausbeute zu Hexaphenylbenzol¹¹³⁾ als auch die thermische Polymerisation von Vinylchlorid¹¹⁴⁾ in Gegenwart von CCl_4 katalysiert.

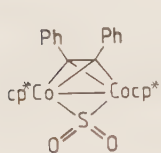
Bedeutung erlangten Biscobaltatetrahedrane auch als Zwischenstufe der Khand-Pauson-Reaktion¹¹⁵⁾, die die Eintopfsynthese von Cyclopentenonen mit hohen Stereoselektivitäten ermöglicht.



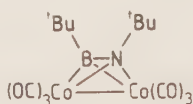
Die Reaktion bewährt sich in der Naturstoffsynthese.

So gelang Magnus¹¹⁶⁾ die Totalsynthese des antitumorwirksamen Coriolsins, die als Schlüsselschritt eine Khand-Pauson-Reaktion enthielt. Pauson selbst¹¹⁷⁾ wandte sie bei der Synthese von Prostaglandin-Analoga an. Theoretische Studien, die die Abspaltung der Alkineinheit im Zuge der Reaktion zum Gegenstand haben, gehen von einer instabilen Zwischenstufe aus, in der das Alkin parallel zur Co-Co Bindungsachse ausgerichtet ist¹¹⁸⁾.

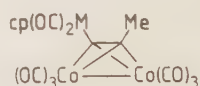
Die Erforschung von Cobalta-Tetraedranen unter verschiedenen Aspekten führte zu einer Reihe weiterer bemerkenswerter Ergebnisse. Exemplarisch seien die Komplexe A¹¹⁹⁾, B¹²⁰⁾ und C¹²¹⁾ vorgestellt:



A



B



C

Eine von Bismetallatetraedranen des Cobalts nicht beschriebene Reaktion zeigen die in 2.5. diskutierten Mo-Mo-Tetraedrane, die katalytisch die Hydrierung eines Alkins zum cis-Olefin ermöglichen¹²²⁾. Wie einer theoretischen Arbeit von R. Hoffmann aus dem Jahre 1982 zu entnehmen ist⁸⁰⁾, sind neben den bereits erwähnten Molybdän-, Wolfram- und Cobalt-Komplexen auch Homo-Bismetallatetraedrane von Nb¹²³⁾, Ta¹²⁴⁾, Fe¹²⁵⁾, Rh¹²⁶⁾, Ir¹²⁷⁾, Ni¹²⁸⁾, Pd¹²⁹⁾ und Platin¹³⁰⁾ bekannt.

Diese Verbindungen werden zumeist durch Umsetzung der Bismetallakomplexe mit entsprechenden Alkinen synthetisiert. Das erste heterometallische $MM'C_2$ -System wurde 1972 von Yasufuku beschrieben, der bei der Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit $cpPPh_3NiC\equiv CH$ den Komplex $(OC)_3Fe(\mu-HC_2PPh_3)Nicp$ erhielt¹³¹⁾. 1980 isolierte Freeland $(OC)_3Co(\mu-PhC_2Ph)Nicp$, welches bei der Reaktion von $(\mu-PhC_2Ph)Ni_2cp_2$ mit $Co_2(CO)_8$ oder aus cp_2Ni und $(\mu-PhC_2Ph)Co_2(CO)_6$ durch Austausch isobalaler Metallfragmente entsteht¹³²⁾.

Daran anlehnend ist $(OC)_3Co(\mu-F_3CC_2CF_3)Mo(CO)_2cp$ aus $Mo_2(CO)_6cp_2$ und $(\mu-F_3CC_2CCF_3)Co_2(CO)_6$ zugänglich¹³³⁾.

An intrinsisch chiralen Ni-Co- und Ni-Mo-Tetrahedranen ließ sich - wie in 2.2.1. bereits erwähnt - fluktuierendes Verhalten zwischen orthogonaler und paralleler Lage des Alkins bezüglich der Metall-Metall-Bindung nachweisen⁹¹⁾.

In Analogie zu homometallischen Tetrahedransynthesen können die Ni-Cr-, Ni-Mo- und Ni-W-Spezies aus neutralen, heterometallischen Carbonylkomplexen und Alkinen synthetisiert werden¹³⁴⁾.

Ein gänzlich neuer Weg wurde von Horváth beschrieben, der nach Umsetzung eines $clos\text{-}Rh_2Co_2C_2$ -Schmetterling-Clusters mit Tolan unter CO Atmosphäre in sehr guter Ausbeute den Komplex $(OC)_3Co(\mu-Ph_2C_2Ph)Rh(CO)_3$ isolierte¹³⁵⁾.

Daneben sei erwähnt, daß Stone et. al bei der Umsetzung eines Wolfram-Alkylidinkomplexes mit $MeMo(CO)_3(\eta^5\text{-ind})$ einen Kristall isolieren konnten, der sich überraschenderweise als Mo-W-Tetrahedran (s. 2.5.) erwies¹³⁶⁾.

Den meisten der vorgestellten Heterometall-Tetrahedransynthesen sind nach vielstufiger Präparation schlechte Ausbeuten beschieden.

Da zum einen die Verbindungen 7 - 21 und 23 - 26 in sehr guten Ausbeuten anfallen und zum anderen Hinweise auf glatt verlaufende Reaktionen mit anderen metallorganischen Nucleophilen (wie z. B. $\text{Co}(\text{CO})_4^-$) gefunden wurden, sollte das in Kapitel 2 vorgestellte Konzept eine breite Anwendung finden.

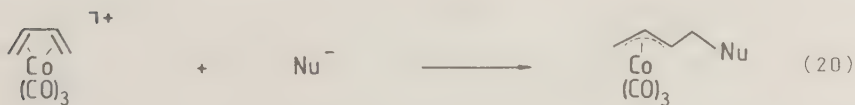
3. Addition von metallorganischen Nucleophilen an kationische 4π-Donor-Komplexe

3.1. Literaturübersicht zu Dien-Komplexen

Obwohl Metallcarbonyl π-Komplexe von konjugierten η⁴-Dienen zu den ältesten Übergangsmetallkomplexen zählen¹³⁷⁾, war über ihre Reaktivität lange Zeit überraschend wenig bekannt. Dieses Bild wandelte sich erst in den letzten Jahren¹³⁸⁾ durch das wachsende Interesse an Übergangsmetall-unterstützter Synthese an C₄-Bausteinen.

Dabei hatten viele Arbeiten - neben Cyclisierungsprozessen¹³⁹⁾, elektrophilen Additions-¹⁴⁰⁾ bzw. Substitutionsreaktionen¹⁴¹⁾ und Cycloadditionen¹⁴²⁾ - die Reaktivität dieser Komplexe gegenüber Nucleophilen zum Gegenstand.

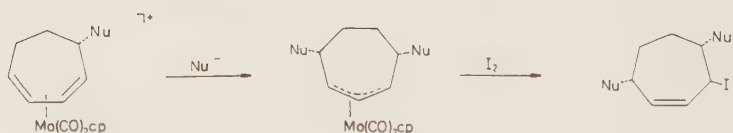
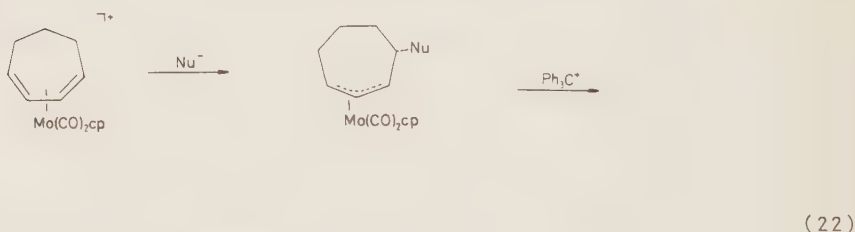
Während kationische Dienkomplexe des Eisens¹⁴³⁾, Cobalts¹⁴⁴⁾, Palladiums¹⁴⁵⁾ und des Molybdäns¹⁴⁶⁾ durch Nucleophile stets - wie nach Davies, Mingos und Green zu erwarten⁶⁾ - ladungskontrolliert am terminalen Kohlenstoff angegriffen werden, addiert der zu (OC)₃Co(dien)⁺ isoelektronische neutrale (OC)₃Fe(dien)-Komplex bei Raumtemperatur Nucleophile in hoher Regioselektivität in C(2)-Stellung¹⁴⁷⁾.



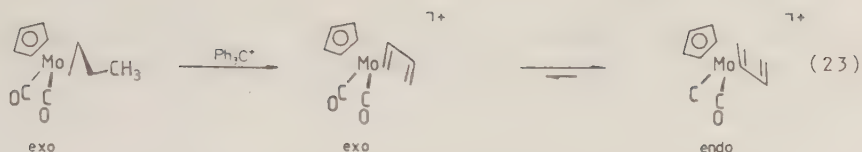


Diese Ergebnisse konnten vor kurzem durch MO-Berechnungen erklärt werden¹⁴⁸⁾.

Als synthetisch interessante Anwendung sei die kontrollierte Funktionalisierung eines Cycloheptanringes unter Verwendung molybdänorganischer Agentien angeführt¹⁴⁹⁾.



Neben der Regioselektivität läßt sich bei diesen Umsetzungen auch eine erhöhte Stereoselektivität nachweisen, da aus elektronischen Gründen¹⁵⁰⁾ der Angriff stets trans zum Metall erfolgt¹⁵¹⁾. Während - wie in l.l. beschrieben - die Lage des exo/endo-Gleichgewichts in neutralen Molybdän-Allylkomplexen vom Substitutionsmuster der Allyle abhängig ist³¹⁾, sind die aus diesen durch Hydridabstraktion zugänglichen kationischen Molybdän-Dienkomplexe in der endo-Konformation stabiler¹⁵²⁾.



$[\eta^5\text{-L}]\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dien})^+$ Komplexe können auch durch die entropisch günstige Substitution zweier Acetonitril-Liganden durch entsprechende Diene aus den Edukten $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$ ⁸⁴⁾ bzw. $[(\text{ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$ ¹⁵³⁾ erhalten werden:



L = cp, ind

3.1.1. Synthese und Reaktivität der $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3$ -Komplexe 27 - 36

Die Reaktion von $\text{Mcp}(\text{CO})_3^-$ (M = Mo, W) mit dem Cyclobutadienkomplex $[(\text{OC})_3\text{Co}(\text{C}_4\text{R}_4)]^+$ wurde erst vor kurzem von Härter beschrieben ¹⁵⁴⁾. Die dabei nach (25) in hoher Ausbeute isolierte Verbindung erwies sich als heterometallischer Co-M-Komplex.



Setzt man $M(CO)_5^-$ ($M = Mn, Re$) mit den nach (24) zugänglichen $cpMo(CO)_2(dien)^+$ Komplexen um, erhält man die $\eta^1:\eta^3$ verbrückten Heterometallkomplexe 27 - 36.



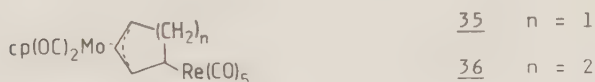
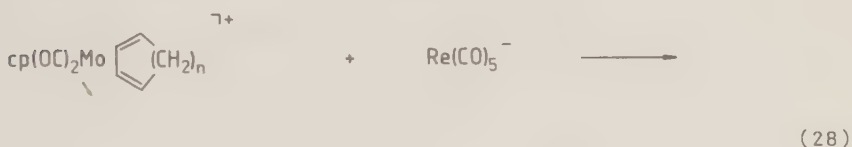
	M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
<u>27</u>	Re	H	H	H	H	H	H
<u>28</u>	Mn	H	H	H	H	H	H
<u>29</u>	Re	H	H	H	H	Me	H
<u>30</u>	Re	H	H	Me	H	H	H
<u>31</u>	Re	H	H	Me	Me	H	H
<u>32</u>	Re	H	Me	H	H	Me	H
<u>33</u>	Re	H	H	Me	H	Me	H
<u>34</u>	Re	H	H	H	Me	Me	H

Während die Komplexe 27 - 31 analytisch gesichert sind, liegen von 32 - 34 bedingt durch ihre geringe Stabilität nur spektroskopische Daten vor, die jedoch eindeutig die Formulierung als $\eta^1:\eta^3$ -Brücke belegen.

Über die Addition eines metallorganischen Nucleophils an einen cyclischen, nicht aromatischen η^6 -Trienliganden berichtet Angelici 1987¹⁵⁵⁾.

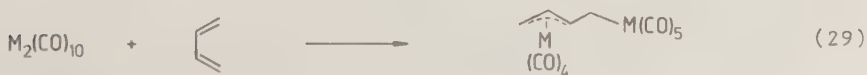


Dabei wurde der cyclische Charakter des Edukts betont - eine Wertung, die uns unter Berücksichtigung der zu (26) völlig analog verlaufenden Reaktion (28) nicht gerechtfertigt erscheint.



In Lösung zersetzen sich die gelben Verbindungen 27 - 36 rasch. Die stark vom Substitutionsgrad bzw. -muster des eingesetzten Diens abhängige Zersetzungsgeschwindigkeit läßt keine bzw. nicht eindeutig interpretierbare ^{13}C -Messungen zu (s. 3.1.2.).

Die einzig literaturbekannten $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3$ Systeme wurden photochemisch aus $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ synthetisiert:



M = Mn, Re

A

Geht man von $Mn_2(CO)_{10}$ aus, so lassen sich nach Ziegler neben der in (27) formulierten Brücke A drei (Re) bzw. sechs (Mn) verschiedene Verbindungen charakterisieren¹⁵⁶⁾. Kreiter bestätigte die Ziegler'schen Resultate der Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit Butadien¹⁵⁷⁾. Dagegen konnte er die von Ziegler formulierte $\eta^1:\eta^3$ Brücke A für Rhenium nicht nachweisen¹⁶⁰⁾.

Vor dem Studium der Reaktivität der Verbindungen 27 - 36 wurden cyclovoltametrische Messungen an 27 durchgeführt. Die elektrochemische Oxidation in CH_2Cl_2 setzt irreversibel bei 0.22 V ein, während das Reduktionspotential bei -0.77 V beobachtet wurde. Ähnliche Potentiale wurden für die in 1.1.1. vorgestellten $\eta^1:\eta^2$ -verbrückten Komplexe 1 - 5 ermittelt.

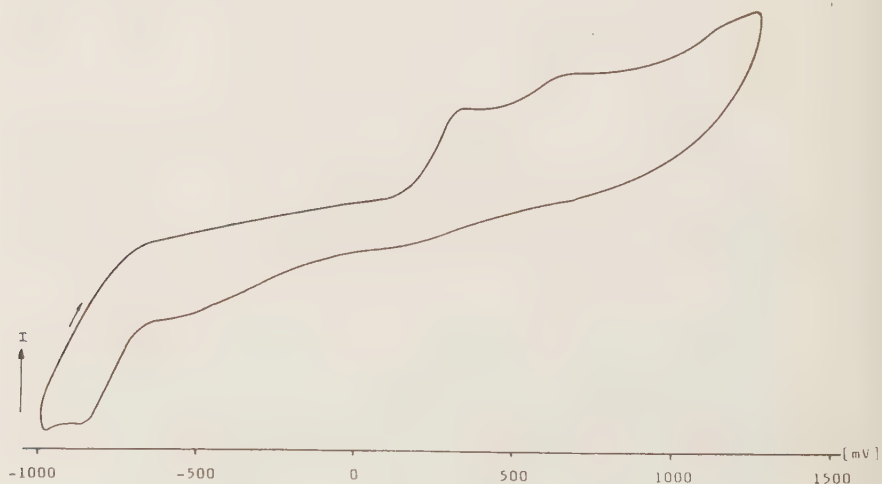
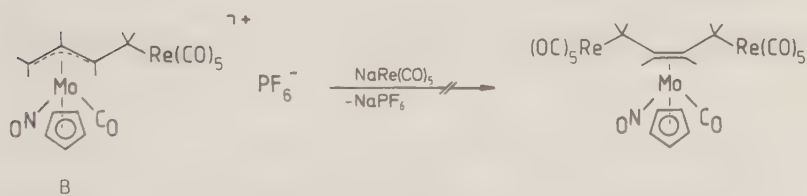
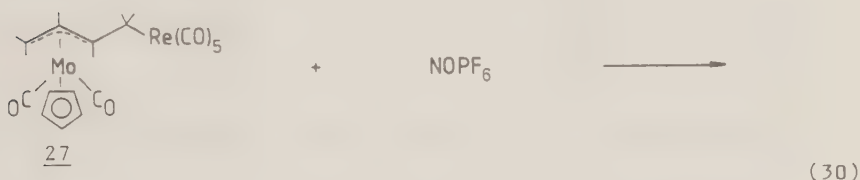


Abb. 8: Cylcovoltamogramm von 27 (CH_2Cl_2 , ges. L.; Referenz: SCE; scan rate 50 mV/sec; Leitsalz: $N(nBu)_4PF_6$ (0.5 m))

Für einen nochmaligen Angriff eines metallorganischen Nucleophils am Allylsystem von 27 ist ein kationischer Komplex notwendig (Absenkung des LUMO), der nach Kochi mit NOPF_6 erzeugt werden kann³⁴⁾.

Der sich dabei bildende Komplex B sollte wenig stabil sein (s. 1.1.1.). Daher wurde B nur in situ erzeugt und anschließend sofort mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ umgesetzt.



Trotz des ebenfalls am $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragment möglichen CO/NO-Austausches findet die Substitution nur am Molybdän-Atom statt. Das gelbbraune B erweist sich als ein intaktes, kationisches Pentacarbonyl (B (Nujol): 2160(m, a_1), 2050(s, e), 1970(w, sh), 1700(s, NO), 870(vs, PF_6^-) cm^{-1}).

Bei der Reaktion von B mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ entstand als Hauptprodukt lediglich $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

Alternativ zu obigem Weg bietet sich mit der in (23) vorgestellten Hydridabstraktion aus methylsubstituierten Allylkomplexen durch Ph_3C^+ eine weitere Oxidationsmethode an.

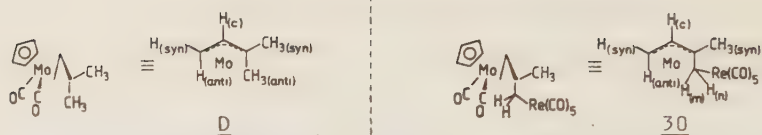
3.1.2. Diskussion der spektroskopischen Daten der Komplexe 27 - 36

Während die IR-Daten von 27 - 34 keine Besonderheiten zeigen, sind die NMR-Befunde äußerst vielschichtig. Wie bereits erwähnt (s. 1.1. und Lit.³¹⁾), liegen Allylkomplexe des Typs $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{allyl})$ meist als exo-endo-Isomerengemisch vor. Der Versuch, ein solches Gleichgewicht durch ^1H -Spektroskopie an 27 nachzuweisen, war für den Temperaturbereich $0^\circ - -50^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2) erfolglos. Löst man 27 in d^8 -Toluol, so läßt sich anhand eines zweiten cp-Signals (4.70 ppm) bei Raumtemperatur ein weiteres Isomer (<5%) ermitteln.

Steigert man die Temperatur in 20° Intervallen, so nimmt die Häufigkeit des Isomers ab und läßt sich schließlich bei 100°C nicht mehr nachweisen.

Unter Berücksichtigung der isolobalen Beziehung von $\text{Re}(\text{CO})_5$ und $\text{CH}_3^{159)}$ sollte das im Verhältnis 20 : 1 vorliegende exo/endo-Isomerengemisch von 27 mit dem Methallylkomplex $\text{cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_3)$ vergleichbar sein. Faller bestimmte anhand des ^{95}Mo -Signals das exo/endo Gleichgewicht dieser Verbindung mit 7 : 1¹⁶⁰⁾. Die für 27 nachgewiesene Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des exo-Isomeren kann auf den größeren räumlichen Anspruch der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe zurückgeführt werden.

Um die Isolobalanalogie $\text{Re}(\text{CO})_5/\text{CH}_3$ zu untermauern, wurden die ^1H -NMR-Daten von 30 und $\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{Me}_2)$ (= D)³¹⁾ verglichen.



Der oben willkürlich in der exo-Form dargestellte Komplex 30 liegt ebenso wie D ^{95}Mo -NMR Messungen zufolge ausschließlich in einer Konformation vor (30: -1497 ppm; D: -1688 ppm). Durch die Methylgruppe $\text{CH}_3(\text{syn})$ wird das Kopplungsmuster vereinfacht (z. B. gegenüber 27) und die Simulation des ^1H -NMR-Spektrums von 30 ermöglicht. Die Zuordnung der Signale wurde auch durch Einstrahlexperimente gesichert.

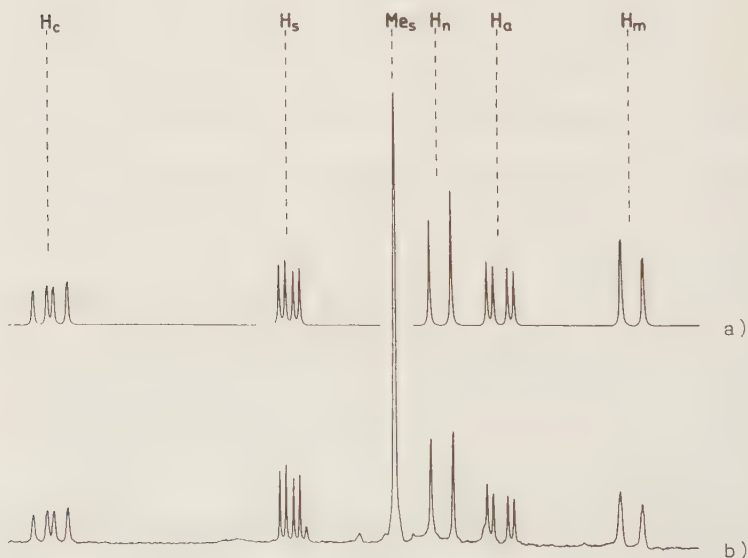


Abb. 9: a) simuliertes ^1H -NMR der koppelnden Kerne von 30
 b) gemessenes ^1H -NMR von 30 (CD_2Cl_2)

Tab. 23: Gegenüberstellung der ^1H -NMR Daten von 30 und D (CD_2Cl_2)

J(Hz)	<u>D</u>	δ (ppm)	<u>30</u>	J(Hz)
$J_{(s-a)} = 3.1$	5.14	cp	5.22	$J_{(s-a)} = 3.18$
$J_{(c-a)} = 10.6$	3.99	H_c	3.98	$J_{(c-a)} = 10.37$
$J_{(c-s)} = 7.2$	2.54	H_s	2.63	$J_{(c-s)} = 7.08$
	1.78	Me_s	2.03	$J_{(c-m)} = 0.70$
	1.12	H_a	1.43	$J_{(n-m)} = -11.10$
		H_n	1.75	
	0.92 Me(a)	H_m	0.69	

Wie Tabelle 23 zeigt, beeinflußt die Einführung der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe in 30 die Verschiebungen und Kopplungen gegenüber D nur unwesentlich, d. h. die beiden Gruppen verhalten sich tatsächlich isolobal.

Da weiterhin in Isomerengemischen von Mo-Allyl-Komplexen

a) das exo-Proton H_a gegenüber dem H_a -Proton des endo Isomeren stets um ~ 1 ppm bei höherem Feld (< 1.4 ppm) auftritt und

b) in der exo-Konformation $J_{(a-s)}$ -Kopplungen nie unter 2.4 Hz, in den endo-Komplexen jedoch immer zwischen 0 - 1 Hz gefunden werden,

kann 30 die exo-Konformation zugewiesen werden.

Der einzige Unterschied der ^1H -NMR-Spektren wird durch die diastereotopen Protonen H_m und H_n in 30 verursacht.

Ihre Resonanzen liegen - wie von Kreiter beschrieben¹⁵⁷⁾ 1 ppm auseinander.

Bei den unkontrolliert verlaufenden Zerfallsreaktionen der Verbindungen 27 - 36 in Lösung (definierte Zersetzungsprodukte: s. 3.1.4.) bilden sich Pentan bzw. Hexan ähnliche Aliphatenfragmente, die charakteristische Signalgruppen bei 0.81 und 1.21 ppm (CD_2Cl_2) aufweisen.

Tab. 24: ^1H - und ^{13}C -Daten der Verbindungen
27 - 31 (LM: CD_2Cl_2 , δ [ppm], J[Hz])

	<u>27</u>	<u>28</u> ^{a)}	<u>29</u>
^1H	5.21(s, cp, 5H)	5.23(s, cp, 5H)	5.23(s, cp, 5H)
	5.20(m, H_C , 1H)	5.05(m, H_C , 1H)	3.89(dd(br), H_C , 1H)
	3.91(m, H_S , 1H)	4.08(m, H_S , 1H)	2.35(m(br), H_a , 1H)
	2.70(m, H_a , 1H)	2.83(m, H_a , 1H)	1.86(dd, H_a' , 1H)
	1.82(dd, H_a' , 1H)	1.80(m, H_a' , 1H)	1.81(d, CH_3 (s), 3H)
	1.60(dd(br), H_n , 1H)	1.60(m, H_n , 1H)	1.20(d, H_n , 1H)
	0.20(t(br), H_m , 1H)	0.40(m, H_m , 1H)	0.19(d(br), H_m , 1H)
	-----	-----	-----
J	$^2\text{J}_{(\text{mn})} = -10.9$		$^2\text{J}_{(\text{mn})} = -9.9$
	$^3\text{J}_{(\text{ac})} = 11.5$		$^3\text{J}_{(\text{ca})} = 10.1$
	$^3\text{J}_{(\text{am})} = 3.7$		$^3\text{J}_{(\text{ca}')} = 7.9$
	$^3\text{J}_{(\text{ca})} = 1.8$	---	$^3\text{J}_{(\text{am})} = 4.0$
			$^3\text{J}_{(\text{a}'\text{m})} = 3.9$
			$^3\text{J}_{(\text{aCH}_3)} = 5.7$
			$^3\text{J}_{(\text{mc})} = 0.6$
	-----	-----	-----
^{13}C ^{b)}	91.4(cp)		91.9(cp)
	185.7(ReCO (äq))	---	185.9(ReCO (äq))

Tab. 24 (Fortsetzung): ^1H - und ^{13}C -Daten der Verbindungen
27 - 31 (LM: CD_2Cl_2 , $\delta[\text{ppm}]$, $J[\text{Hz}]$)

	<u>30</u>	<u>31</u>
	5.22(s, cp, 5H)	5.16(s, cp, 5H)
	3.98(dd(br), H_c , 1H)	2.81(d, H_s , 1H)
	2.63(dd, H_s , 1H)	2.11(s, $\text{CH}_3(c)$, 3H)
^1H	2.03(s, $\text{CH}_3(s')$, 3H)	2.00(s, $\text{CH}_3(s')$, 3H)
	1.75(d, H_n , 1H)	1.80(s, H_a , 1H)
	1.43(dd, H_a , 1H)	1.66(m(br), H_n , 1H)
	0.69(d(br), H_m , 1H)	0.85(m(br), H_m , 1H)

	$^2J_{(mn)} = -11.10$	
	$^2J_{(sa)} = 3.18$	
J	$^2J_{(ca)} = 10.37$	---
	$^2J_{(cs)} = 7.08$	
	$^3J_{(cm)} = 0.70$	

^{95}Mo	1497, $h_{1/2} = 250\text{Hz}$	---

^{13}C ^{b)}	91.9(cp)	92.8(cp)
	186.2(ReCO(äq))	186.3(ReCO(äq))

a) -sehr schlechte Homogenität wegen paramagnetischer Zersetzungsprodukte

b) -die Zuordnung der restlichen Resonanzen wäre wegen umfangreicher Zersetzung rein willkürlich

Bei 27 und 28 fällt der - vergleicht man mit 29 bzw. 30 - weit ins entschirmte Feld reichende Bereich (bis 5.2 ppm) der allylischen Protonen auf.

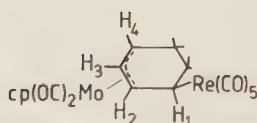
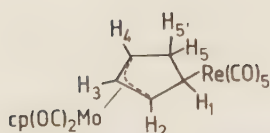
Die Zuordnung der Kopplungskonstanten von 27 erfolgte mit Hilfe von Einstrahlexperimenten und ist wegen des cp-Signals, welches das Multiplett H_c teilweise verdeckt, nicht vollständig¹⁶¹).

Tab. 25: $\nu(CO)$ -Bereich in CH_2Cl_2 (27 - 31) bzw. Nujol (32 - 34)

<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>
2125(m)	2104(m)	2124(m)	2126(m)
-	2076(w)	-	2085(vw)
2045(w)	2047(m)	2045(m)	2045(vw)
2012(vs)	2007(vs)	2010(vs)	2012(vs)
1980(s)	1977(m,sh)	1978(s)	1982(s)
1928(s)	1935(s)	1922(s)	1925(s)
1843(s)	1855(s)	1839(s)	1838(s)

<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
2148(w)	-	2140(w)	-
2129(m)	2119(m)	2118(m)	2120(m)
2100(w)	2090(w,sh)	2099(w)	2080(w,sh)
2046(s)	-	2040(m,sh)	-
2008(vs)	2001(vs)	1992(vs)	2009(vs)
1982(s)	1971(vs)	1970(vs)	1972(vs)
1925(s)	1900(s)	1902(vs)	1913(s)
1841(s)	1820(s)	1820(s)	1838(s)

Im IR-Spektrum läßt sich neben den $\nu(\text{CO})$ -Banden in allen Fällen die C-H-Streckschwingung und die Deformationsschwingung des cp-Liganden bei 3100 bzw. 800 cm^{-1} nachweisen. Die für Molybdän-Allylkomplexe charakteristischen Banden¹⁶²⁾ der $\nu_{\text{asym}}(\text{C-C-C})$ - und der $\nu_{\text{sym}}(\text{C-C-C})$ -Schwingung werden für 27 - 31 bei 1420 bzw. 1030 cm^{-1} (in CH_2Cl_2) gefunden. Daneben zeigen die Spektren von 27 - 34 die $\nu(\text{ReC})$ -Absorption bei $370\pm 5\text{ cm}^{-1}$ (s) und die Banden der (ReCO) -Deformationsschwingung bei 600 (s) und 585 cm^{-1} (s)¹⁶³⁾. Die Stabilität der cyclischen $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3$ Komplexe 35 und 36 ist in Lösung äußerst gering. Die Isolierung als analytisch reine Verbindungen gelingt nur, wenn rasch und bei tiefen Temperaturen aufgearbeitet wird. Die damit zum Ausdruck kommende Instabilität im gelösten Zustand erschwert durch auftretende Zersetzungspeaks die Interpretation der ^1H -NMR-Daten der $\text{ADEMM}'\text{X}$ (35) und $\text{ADEMM}'\text{NN}'\text{X}$ (36) Spinsysteme und macht ^{13}C -Messungen unmöglich. Eine andere als die für 26 - 37 vorgeschlagene Art der Verbrückung läßt sich jedoch anhand der IR-Daten ausschließen, da der $\nu(\text{CO})$ -Bereich in Symmetrie und Lage gegenüber den acyclischen Komplexen kaum verändert erscheint. Während von 35 ^1H -Kopplungskonstanten ermittelt werden konnten, scheitert dies bei 36; hier können nurmehr die Tabelle 26 zu entnehmenden Signalgruppen zugeordnet werden.



Tab. 26: Spektroskopische Daten von 35 und 36

<u>35</u>	<u>36</u>
$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6); \delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})$	
4.72(dd, H(2), 1H)	4.86(m, H(2), 1H)
4.64(s, cp, 5H)	4.63(s, cp, 5H)
3.62(t(br), H(3), 1H)	3.62(t(br), H(3), 1H)
3.42(td, H(4), 1H)	3.34(m, H(4), 1H)
2.59(dd, H(1), 1H)	2.70(m, H(1), 1H)
2.54(dd, H(5)endo, 1H)	1.97(m, CH ₂ , 2H)
2.33(m, H(5')exo, 1H)	1.34(m, CH ₂ , 2H)

$J_{12} \sim 1.9$	$J_{23} \sim 3.7$
$J_{34} \sim 3.4$	$J_{45} \sim 3.2$
$J_{45\text{exo}} \sim 3.9$	$J_{5\text{endo}5\text{exo}} \sim 4$

CH_2Cl_2	$\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$	Cyclohexan
2132(vw)	2128(m)	2121(m)
2101(vw)	2083(vw)	2100(w)
2071(vw)	2044(w, sh)	2046(m)
2012(vs)		2012(vs)
1952(s)	1917(s)	1983(s)
1857(s)		1866(s)

Anhand der spektroskopischen Daten kann von einer exo-Anordnung des $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragments am Cyclus in 35 und 36 ausgegangen werden. Besonders sei auf die Lage des zentralen Protons H(3) hingewiesen, welches im Vergleich zu den acyclischen Verbindungen 26 - 31 nicht mehr das tieffeldverschobenste ist. Ein ganz ähnlicher Befund wird von Pearson an η^3 -Cycloheptenyl $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{cp}$ diskutiert¹⁴⁹). Er ist jedoch für Cylohexenylkomplexe¹⁶⁴) sowie für die bisher vom Molybdän unbekannten Cyclopentenylkomplexe neu.

Vergleicht man das Proton H_8 von 30 (2.63 ppm) mit der Verschiebung des Protons H(2) in 35 (36), so fällt die um mehr als 2 ppm bei tieferem Feld zu messende Resonanz auf (4.72 ppm). Daneben wird auch H(1) (2.59 ppm) wesentlich stärker entschirmt gefunden als das entsprechende Proton der acyclischen Verbindungen (z. B. 30: $\text{H}_n = 1.75$ ppm). In 35 und 36 liegen demzufolge drastisch andere Bindungslängen und Winkel als in den acyclischen Systemen 26 - 31 vor.

Die Protonen H(5) und H(5') (2.54 bzw. 2.33 ppm) sind vergleichbar mit denen des Cyclopentens (2.28 ppm¹⁰⁸) und sind nur wenig zu tieferem Feld verschoben.

Der Unterschied von 35 und 36 bezüglich der veränderten Kopplungskonstanten des zentralen H(3) Protons zu seinen allylischen Nachbarn H(2) bzw. H(4) (35: $J_{34} \sim J_{23} \sim 3.5$ Hz; 36: $J_{34} \sim J_{23} \sim 7$ Hz) läßt sich unter Berücksichtigung der Karplus Beziehung erklären. Ganz analog zu 35 und 36 ($^3J_{23} = 3.5$ Hz) wächst die 3J -Kopplungskonstante von Cyclopenten zum Cyclohexen um 3.5 Hz an.

3.1.3. Kristallstrukturanalyse von 29

Nach der Kristallstrukturanalyse liegt die Allylgruppe in 29 in der exo-Konformation vor.

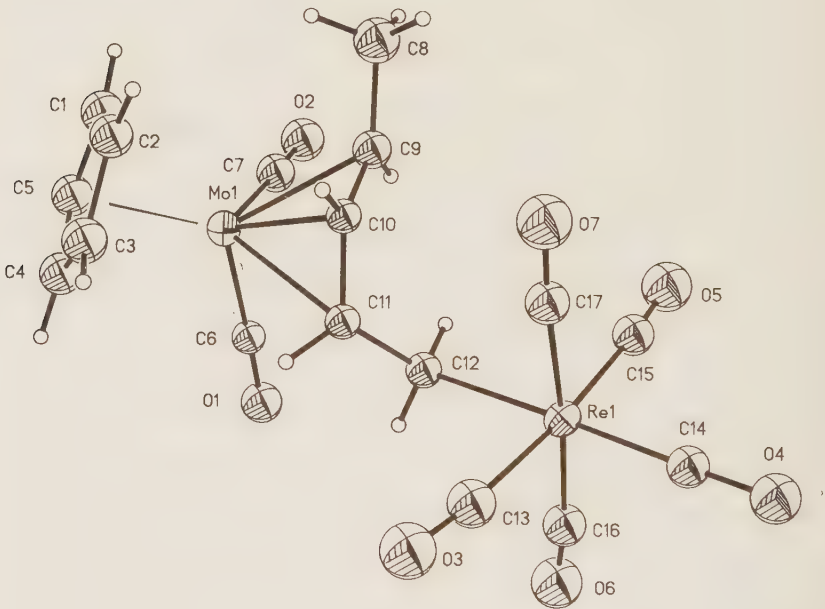


Abb. 10: Molekülstruktur von 29 im Kristall

Tab. 27: Ausgewählte Bindungslängen (pm) von 29

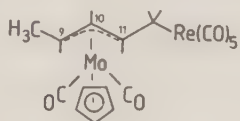
C12-C11	145(3)	Re-C12	227(2)	Mo-C10	221(2)
C11-C10	143(2)	Mo-C11	243(2)	Mo-C7	194(3)
C9-C8	148(3)	Mo-C6	191(2)	Mo-C9	238(2)
C10-C9	132(3)	C6-O1	118(2)	C7-O2	115(3)

Tab. 28: Ausgewählte Bindungswinkel (°) von 29

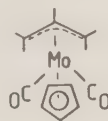
Re-C12-C11	115(1)	C10-Mo-C11	35.5(6)
C12-C11-C10	122(2)	Mo-C9-C10	66(1)
C11-C10-C9	126(2)	Mo-C10-C9	80(1)
C10-C9-C8	129(2)	Mo-C10-C11	81(1)
C9-Mo-C11	61.4 (7)	Mo-C11-C10	64(1)
C9-Mo-C10	33.3 (8)	Mo-C11-C12	121(1)

Während die ReCO-Bindungslängen und -winkel wie erwartet gefunden werden, erscheint die σ -Bindungslänge Re-C12 (227(2) pm) gegenüber der in $(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C_3H_5)MoCO(NO)cp$ (230.8 pm; s. 1.1.3.) und $H_3CRe(CO)_5$ (230.8 pm⁴⁹) etwas verkürzt.

Zur weiteren Diskussion werden dem $(ReCH_2allyl)Mo(CO)_2cp$ -Fragment von 29 die Ergebnisse einer Strukturanalyse von $cp(CO)_2Mo(allyl) = \underline{E}$ ¹⁶⁵ gegenübergestellt.



29



E

Im unsubstituierten Komplex E (C_s -Symmetrie) sind die C-C-Bindungsabstände im Allyl-Liganden identisch (138.0 pm). Bedingt durch die unsymmetrische Substitution von 29 wird die Bindungslänge C10-C11 auf 143 pm gedehnt. Demgegenüber wird der Bindungsabstand C9-C10 um den gleichen Betrag auf 132 pm gestaucht.

C11-C10 ist demzufolge als ein Hybrid zwischen Einfach- und Doppelbindung aufzufassen. Der Abstand C9-C10 deutet dagegen auf eine etwas verkürzte Doppelbindung hin.

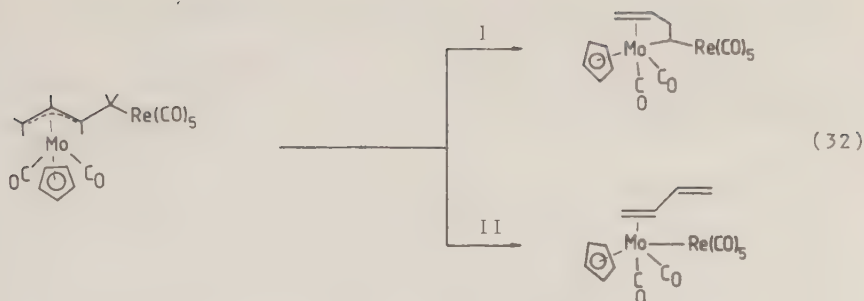
Die ermittelte Bindungslänge des zentralen Allyl-C-Atoms zum Molybdänatom (221 pm) ist gegenüber E (233.6 pm) um rund 12 pm verkürzt. Demzufolge sind die Bindungen Mo-C9 und Mo-C11 (243 bzw. 238 pm) etwas länger als in E (235.9 pm). Dadurch wird der Allylöffnungswinkel von 121.4° (E) auf 126° in 29 gespreizt.

Die Abstände C11-C12 bzw. C8-C9 entsprechen mit 148 bzw. 149 pm den typischen Werten von C(sp²)-C(sp³)-Bindungen.

3.1.4. Abbaureaktionen der Komplexe 27 - 36 in Lösung und Strukturanalyse des Zersetzungsprodukts $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14} = 37$

Die Zersetzung der Verbindungen 27 - 36 in Lösung verläuft nach IR-Spektren zunächst definiert. Während z. B. 33 in CH₂Cl₂ die σ -gebundene Re(CO)₅-Gruppe weiterhin unverändert zeigt, werden innerhalb weniger Minuten die von den Mo-Carbonylliganden herrührenden Absorptionen bei ca. 1820 und 1900 cm⁻¹ um 40 bis 50 Wellenzahlen hypsochrom verschoben.

Dies könnte gemäß (32)I als die Umlagerung der $\eta^1:\eta^3$ -Brücke in einen $\mu-\eta^1:\eta^1$ -Komplex erklärt werden. Daneben ist auch - Weg (32)II folgend - die Ausbildung einer Mo-Re-Bindung denkbar.



Das Zersetzungsprodukt läßt sich - allerdings mit $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ verunreinigt - isolieren. ^1H -NMR-Spektren liefern, sieht man vom eindeutigen Nachweis eines cp-Signals ab, keine Hinweise auf die Natur des Produkts.

Da sich aus einer "cp-haltigen" CD_2Cl_2 -Lösung neben schwarzbraunem Bodensatz ein orangeroter Kristall von 37 bildete, bestand Hoffnung, dieses Problem durch eine Röntgenstrukturanalyse lösen zu können. Diese wies jedoch eine weitere Zersetzungsreaktion nach. Es wurde nicht der erwartete Mo-Re-haltige Komplex, sondern der erstmals 1966 von Kaesz¹⁶⁶⁾ beschriebene Cluster $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ gefunden.

37 wurde in den letzten Jahren bei verschiedenen Reaktionen nachgewiesen^{156), 167)} und entsteht vermutlich über $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Radikale¹⁶⁸⁾.

Die von einem Bruchstück des Kristalls erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen weitgehend mit den Literaturwerten überein (^1H -NMR (CD_2Cl_2): 15.37(s) ppm; IR (CH_2Cl_2): 2147(w), 2101(m), 2071(m), 2046(vs), 2013(s), 1988(s), 1970(m,sh), 1922(m) cm^{-1}). Die Struktur von 37 wurde bereits röntgenographisch bestimmt¹⁶⁹⁾.

Die Elektronendichte des Hydridatoms - man sollte sie zwischen den terminalen $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheiten erwarten - ließ sich bei 37 nicht nachweisen.

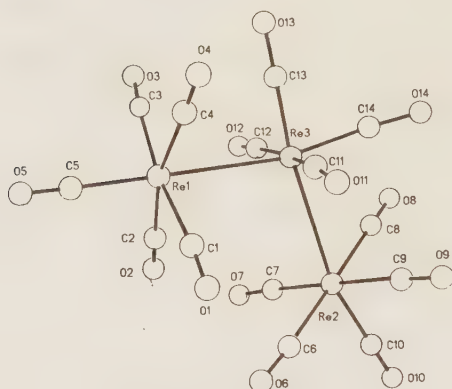


Abb. 11: Molekülstruktur von 37 im Kristall

	diese Arbeit	Lit. ¹⁶⁹⁾
Bindungslängen (pm): Re3-Re1:	307	310
Re2-Re3:	330	334
Bindungswinkel (°) : Re1-Re2-Re3:	106	107

3.2. Literaturübersicht zu Trimethylenmethankomplexen

Trimethylenmethankomplexe sind auf vier verschiedenen Wegen zugänglich:

- a) durch Ringöffnung von Alkylidencyclopropanen¹⁷⁰⁾,
- b) durch Enthalogenierung von α -dihalogensubstituierten Liganden wie z. B. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ ¹⁷¹⁾,
- c) durch thermische Abspaltung von RH ($\text{R} = \text{Cl}$ ¹⁷²⁾ oder Me ¹⁷³⁾) aus β -Methallylkomplexen und
- d) durch Eliminierung von SiMe_3 und Ac aus $\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{C}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{Ac}$ -Komplexen¹⁷⁴⁾.

Das Interesse an diesen Trimethylenmethan-Liganden (tmm) gründet sich u. a. auf ihre Fähigkeit, in $[3+2]$ -Cycloadditionen als 1.3-Dipol zu reagieren. So lassen sich $\text{C}=\text{C}$ ¹⁷⁵⁾- und $\text{C}=\text{O}$ ¹⁷⁶⁾-Doppelbindungen an $\text{Pd}(\text{tmm})$ -Komplexe addieren. Die Addition von Iminen an $\text{Ni}(\text{tmm})$ bzw. $\text{Pd}(\text{tmm})$ Zwischenstufen führt in einer einstufigen Reaktion mit hohen Ausbeuten zu Pyrrolidinen¹⁷⁷⁾.

Das Bindungsverhalten, diskutiert am ersten bekannten Trimethylenmethankomplex $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-tmm})$ ¹⁷⁸⁾, stand bereits 1977 im Mittelpunkt einer theoretischen Arbeit¹⁷⁹⁾.

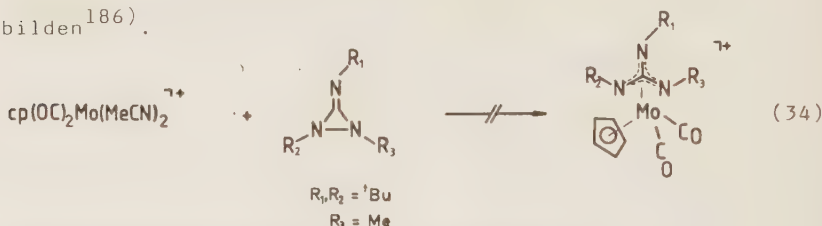
Exomethylen cyclopropane¹⁸⁰⁾, die am $\text{Fe}(\text{O})$, $\text{Rh}(\text{O})$, $\text{Rh}(\text{I})$, $\text{Ir}(\text{I})$, $\text{Pt}(\text{O})$ und am $\text{Pt}(\text{II})$ keine Ringöffnung eingehen und damit allein η^2 -koordiniert sind¹⁸¹⁾, reagieren mit geeigneten $\text{Mo}(\text{I})$ -Edukten zu $\text{Mo}(\text{tmm})$ -Komplexen nach (33)¹⁸²⁾.

Diese Ringöffnung wurde von M. Green et al. durch MO-Betrachtungen erklärt¹⁸³⁾.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an (33) untersucht, ob auch heterocyclische Analoga von Methylencyclopropanen¹⁸⁴⁾ diese Ringöffnung zeigen.

Zum Einsatz kamen die von Quast synthetisierten Diaziridinimine¹⁸⁵⁾, die photochemisch Trisiminomethan-Diradikale bilden¹⁸⁶⁾.



In keinem Fall konnte jedoch eine Reaktion gemäß (33) festgestellt werden. Dies läßt sich möglicherweise auf die sperrige Substitution der zur Verfügung stehenden¹⁸⁷⁾ Diaziridinimine zurückführen.

3.2.1. Synthese des $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3$ -Komplexes 38

Der Komplex $[\text{cp(OC)}_2\text{Mo(C(CH}_2)_3)]^+$ bietet Nucleophilen fünf Möglichkeiten des Angriffs. Neben dem Metallatom zeigt CO, cp und der η^4 -tmm-Ligand (am zentralen C-Atom bzw. an den peripheren CH_2 -Gruppen) elektrophilen Charakter. Die Addition von Re(CO)_5^- findet - entsprechend den Regeln von Davies, Mingos und Green⁶⁾ - an den peripheren CH_2 -Gruppen statt.



38

Der gelbe Komplex 38 zeichnet sich durch - vergleicht man mit 27 bis 36 - hohe Stabilität in Substanz wie auch in Lösung aus. Dies kann möglicherweise auf die ermittelte (NMR, s. 3.2.2.) Symmetrie (C_s) des Moleküls zurückgeführt werden.

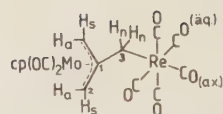
Als einziger weiterer Vertreter, der diesen Bindungsmodus aufweist, ist vor kurzem von Kemmit ein homometallischer Diplatinkomplex vorgestellt worden¹⁸⁸⁾.

3.2.2. Spektroskopische Daten von 38

Die IR-Daten von 38 sind denen von 27 - 36 ähnlich. Der nucleophile Angriff am peripheren C-Atom des tmm-Liganden führt zu C_s -Symmetrie des Moleküls und damit zu leicht überschaubaren ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Aus sterischen Gründen wird dem einzig spektroskopisch zu erfassenden Isomer die endo-Konformation des Allylliganden zugewiesen.

Tab. 29: Spektroskopische Daten von

38 (δ [ppm], ν_{CO} [cm^{-1}])



	^1H	5.21(s, cp, 5H) 1.92(s, H_a , 2H)	2.83(s, H_s , 2H) 1.64(s, H_n , 2H)

		242.0(MoCO)	185.8($\text{ReCO}(\text{äq})$)
NMR (CD_2Cl_2)	^{13}C	181.7($\text{ReCO}(\text{ax})$) 94.2($\text{C}(2)$) 36.1($\text{C}(3)$)	125.5($\text{C}(1)$) 91.2(cp)

IR (CH_2Cl_2)		2128(m), 2071(w), 2045(vw), 2013(vs), 1983(s), 1941(s), 1858(s)	

4. Synthese der kationischen Molybdän-Pentadienylkomplexe 39 und 40

Im Gegensatz zum cp-Liganden, dem eine Schlüsselposition in der Entwicklung der metallorganischen Chemie zukommt¹⁸⁹⁾, ist sein acylisches Pendant wenig erforscht¹⁹⁰⁾.

Während vom cp-Liganden nur vier verschiedene Bindungsmodi (η^1 , η^3 , η^5 und ionisch) bekannt sind, kann der Pentadienyl-ligand in 15 unterschiedlichen vorliegen. Dabei sind allein vom "unverzweigten" η^5 -gebundenen Ligand drei Bindungsarten - die W, S und U Form - bekannt.



W



S

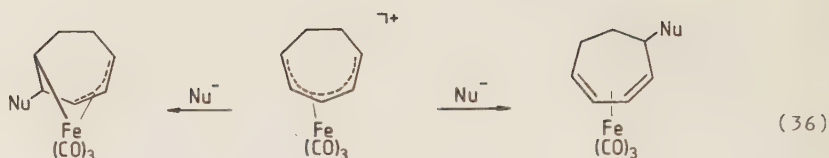


U

Da auch hier (vgl. 1. bzw. 3.1.) ein erhebliches präparatives Potential verborgen scheint, wird gerade die Chemie der durch Cyclisierung (Einschub von ein bzw. zwei Methylen-einheiten) in die U-Form gezwungenen Pentadienylliganden intensiv untersucht.

Das elektrophile Verhalten wurde an (cyclohexadienyl)Fe(CO)₃⁺¹⁹¹⁾ bzw. an (cyclohexadienyl)Mn(CO)₂(NO)⁺¹⁹²⁾ erforscht.

Im Gegensatz zu den bereits diskutierten kationischen Allyl- bzw. Dienkomplexen beobachtet man bei Pentadienylsystemen eine starke Abhängigkeit der Regioselektivität von der Art des Nucleophils. Dies sei am Beispiel des (cycloheptadienyl)Fe(CO)₃⁺ belegt. Während weiche Nucleophile in C-1 Position angreifen, wird bei harten der Angriff an C-2 gefunden¹⁹³⁾.

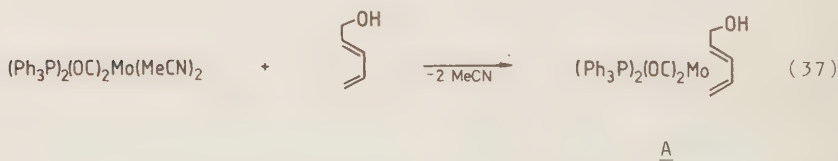


Präparativ lassen sich diese Komplexe zur stereoselektiven Synthese von Cyclohexenonderivaten nutzen¹⁹⁴⁾.

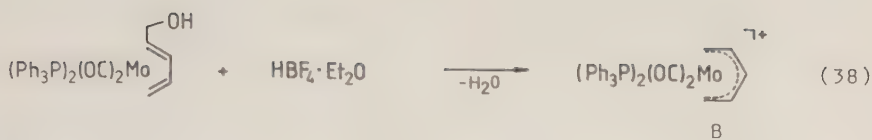
Bisher sind noch keine kationischen Pentadienyl-Molybdän-Komplexe bekannt. Ihre Synthese ist auf drei verschiedenen Wegen denkbar:

- (a) Protonierung einer freien Hydroxygruppe von koordinierten Dien¹⁹⁵⁾
- (b) Protonierung eines Hexatriensystems¹⁹⁶⁾
- (c) Hydridabstraktion aus neutralen Pentadien-Vorstufen¹⁹⁷⁾

In Anlehnung an eine von tom Dieck¹⁹⁹⁾ beschriebene Reaktion liefert (37) den noch unbekannten, neutralen Molybdän-1.3.-Dienol¹⁹⁸⁾-Komplex A:



A zeigt erwartungsgemäß zwei gleich intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1900 bzw. 1820 cm^{-1} . Setzt man A in THF mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und Propionsäureanhydrid um, läßt sich die erwünschte Verschiebung zu größeren Wellenzahlen nachweisen (B $\nu(\text{CO})$ Nujol: 1945(s), 1860(s) cm^{-1}).

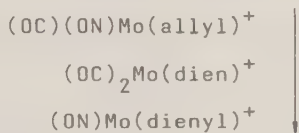


Durch eine ganze Palette ablaufender Konkurrenzreaktionen ist die Reinigung des Produktes B sehr aufwendig.

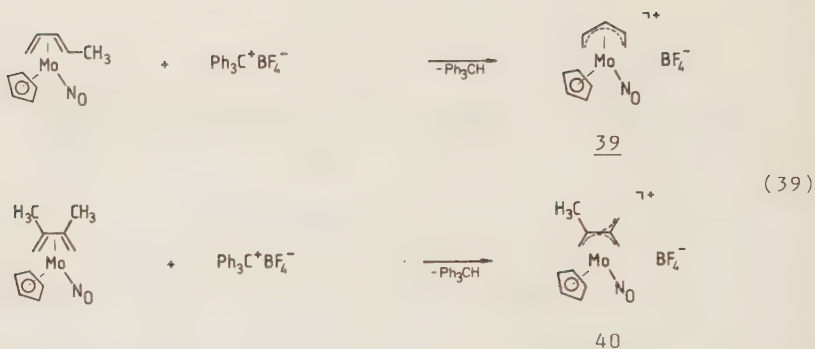
Präparativ interessante Ausbeuten sind auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Setzt man nach (c) $(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Mo}(\text{1.3-pentadien})^{199)}$ mit der Lewis-Säure $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ um, finden in der Hauptsache nur unübersichtliche Reaktionen - u. U. auch am PPh_3 Liganden - statt. Von Ph_3C^+ ist bekannt, daß es Ligandenaustauschreaktionen²⁰⁰⁾ induziert bzw. Nebenreaktionen in den Vordergrund drängt²⁰¹⁾.

Neutrale Komplexe des Typs $\text{cp}(\text{ON})\text{Mo}(\text{pentadien})$ wurden 1985 beschrieben²⁰²⁾. Für das durch Hydridabstraktion erhältlichen Kation $\text{cpMo}(\text{NO})(\text{pentadienyl})^+$ hat man durch die verhältnismäßig geringe Möglichkeit der Rückbindung ein hoch liegendes LUMO zu erwarten. Aus diesem Grund sollte die Reaktivität gegenüber Nucleophilen bzw. die Stabilität der Produkte in der folgenden Reihe abnehmen:



$\text{Cp}(\text{ON})\text{Mo}(\text{1.3.-Pentadien})$ bzw. $\text{cp}(\text{ON})\text{Mo}(\text{2.3.-Dimethylbutadien})$ liefert mit Ph_3C^+ in glatter Reaktion den η^5 -Dienylkomplex 39 und den gekreuzt konjugierten Komplex 40.



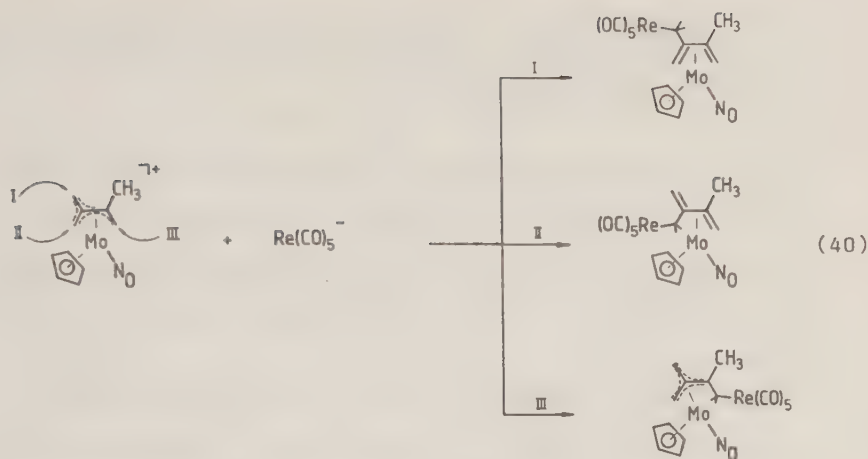
Die orangegelben Verbindungen sind, ähnlich wie $[(\text{OC})(\text{ON})\text{cp Mo}(\text{allyl})]^+$ -Komplexe, instabil und überstehen die Lagerung in Substanz unter Argon nur wenige Minuten (39) bzw. Stunden (40). Sie können jedoch durch ihre eindeutigen IR-Daten als gesichert gelten.

Tab. 30: $\nu(\text{NO})$ [cm^{-1}] von 39, 40 und den Edukten (Nujol)

		Edukt		
		cis		trans
<u>39</u>	1655	1618	(1 : 5)	1570
<u>40</u>	1640	1620	(1 : 3)	1575

Für die Reaktion von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ mit 40 bieten sich drei elektrophile Zentren an, wobei die nach (40)I, II gebildeten Dienkomplexe durch cis/trans-Isomerisierung ineinander überführbar sein sollten.

Die sofort nach Vereinigen der beiden Reaktanden bei -30°C einsetzende Reaktion kann durch leichte Farbaufhellung nach hellbraun erkannt werden. Im IR-Spektrum des gelbbraunen Produkts werden zwei NO-Banden gefunden. Es bilden sich also zwei Isomere.



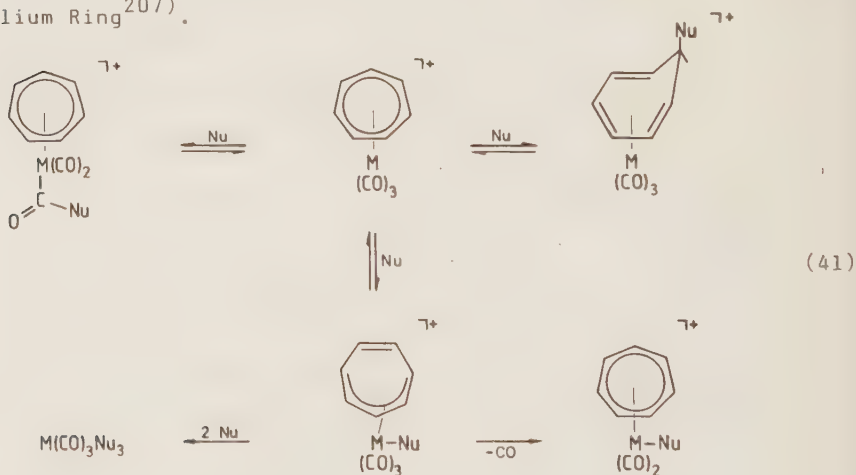
Das Produkt deutet - berücksichtigt man allein das Muster der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen - auf einen $\mu-\eta^1:\eta^4$ Komplex hin. Die der Pentacarbonylgruppe zuzuordnende a_1 -Bande tritt bei 2085 cm^{-1} auf. Solch niedrige Wellenzahlen werden im allgemeinen bei neutralen Re(CO)_5 -Komplexen nicht beobachtet²⁰³⁾ ($\nu(\text{CO}), \nu(\text{NO})$ Nujol: $2085(\text{m}), 2037(\text{m}), 1979(\text{vs}), 1940(\text{w,sh}), 1900(\text{w}), 1620(\text{s}), 1595(\text{s})\text{ cm}^{-1}$).

Da sich das Produkt im Zuge der Reinigung durch Zersetzung (u. a. entstehen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und die neutrale Vorstufe $(\text{ON})\text{cpMo(2.3.-Dimethylbutadien)}$ (30%)) der weiteren Charakterisierung entzieht, kann die Frage ob und in welchem Umfang Re(CO)_5^- am η^5 -Liganden nucleophil angriff, nicht abschließend geklärt werden.

5. Umsetzungen metallorganischer Nucleophile mit Komplexen des Typs $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$

Kationen vom Typ $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}, \text{W}$) sind aus den entsprechenden Hexacarbonylen über einen zweistufigen Syntheseweg erhältlich²⁰⁴⁾. Eine Reihe von Arbeiten befaßt sich mit der Reaktivität dieser Komplexe gegenüber Nucleophilen.

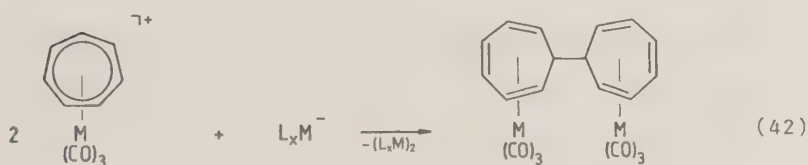
Dabei ist - abhängig von der Art des Nucleophils und den gewählten Bedingungen - das elektrophile Zentrum entweder das Zentralatom²⁰⁵⁾, der Carbonylligand²⁰⁶⁾ oder der Tropylium Ring²⁰⁷⁾.



Der nucleophile Angriff am aromatischen Cyclois führt, wie Strukturanalyse²⁰⁸⁾ und spektroskopische Daten²⁰⁹⁾ belegen, zumeist nur zum exo-Additionsprodukt. Diese hohe Selektivität kann durch MO-Berechnungen erklärt werden²¹⁰⁾. Allein bei der Umsetzung mit BD_4^- wird neben dem exo-Hauptprodukt

in 28%-iger Ausbeute auch der endo-Komplex $(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{D})(\text{CO})_3^{211)}$ erhalten. Von D.A. Brown wurde vorgeschlagen, daß das Nucleophil zunächst am Metall angreift²¹²⁾. Durch Tieftemperatur-IR-Spektroskopie ließ sich an $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3^+$ eindeutig der Angriff von OMe^- am Zentralatom, dann seine Wanderung an einen Carbonylliganden und schließlich die Bildung des thermodynamisch stabilen $\text{exo-(C}_7\text{H}_7\text{OMe)Mo(CO)}_3$ belegen²¹³⁾.

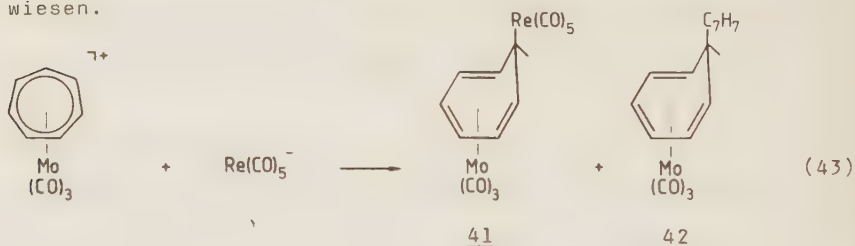
Vor diesem Hintergrund wurde in unserem Arbeitskreis die Reaktivität von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3^+$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) gegenüber Wcp(CO)_3^- bzw. Mn(CO)_5^- untersucht²¹⁴⁾. Ein nucleophiler Angriff ließ sich jedoch nicht nachweisen. Statt dessen kommt es im Zuge einer Redoxreaktion zur reduktiven Kupplung der Tropyliumkomplexe unter Bildung der Dimeren $(\text{L}_x\text{M})_2$ nach (42). Die auf anderem Wege synthetisierten Dimeren des Chroms²¹⁵⁾, Molybdäns²¹⁶⁾ und Wolframs²¹⁷⁾ fanden bereits früher Eingang in die Literatur.



Ganz analog wird das freie Tropyliumkation von komplexen Anionen zu $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ reduziert²¹⁸⁾.

5.1. Umsetzung von $[(OC)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)]^+$ mit $Re(CO)_5^-$

$[(OC)_3Mo(C_7H_7)]^+$ setzt sich mit $Re(CO)_5^-$ zu dem tiefroten Komplex 41 als Hauptprodukt um. Daneben werden die Produkte einer Redoxreaktion in Form von 42 und $Re_2(CO)_{10}$ nachgewiesen.



Die Synthese von 41 stellt das erste Beispiel der Addition eines metallorganischen Nucleophils an ein π -koordiniertes Aromatensystem dar.

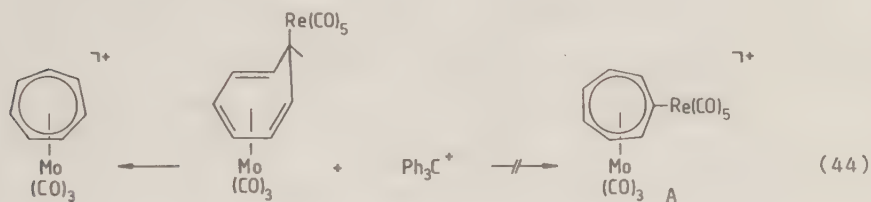
Die in 74%-iger Ausbeute zugängliche Verbindung 41 ist ebenso wie das schon früher²¹⁶⁾ aus $Mo(CO)_6$ und Dicycloheptatrien erhaltene 42 in Substanz oxidationsstabil.

Hingegen zersetzt sich 41 in CD_2Cl_2 einer ⁹⁵Mo-Meßreihe folgend zu einem definierten Produkt, welches nach zwei Stunden sieben, nach 48 Stunden bereits 40% der Intensität der ⁹⁵Mo-Signale ausmacht.

Das zu 42 homologe Bi-2.4.6.-Cycloheptatrien-1-yl-Tricarbonylchrom entstand bei dem Versuch der nucleophilen Addition von CN^- an $[(OC)_3Cr(\eta^7-C_7H_7)]^+$ 216).

Vor kurzem gelang in unserem Arbeitskreis auch die Addition von $Re(CO)_5^-$ an koordiniertes Benzol. Der dabei entstehende $\eta^1:\eta^5$ -Benzol verbrückte Komplex zeichnet sich durch fluktuierendes Verhalten bei Raumtemperatur aus²¹⁹⁾.

41 sollte in weiteren Versuchen durch Hydridabstraktion positiviert und damit einer weiteren Metallsubstitution zugänglich gemacht werden. Vereinigt man $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ mit 41, so führt dies in einer glatt verlaufenden Reaktion zum 'Edukt des Edukts' A. Eine den $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Rest enthaltende Komponente kann nicht nachgewiesen werden.



Da bekannt ist, daß Hydrid-Abstraktionen mit Ph_3C^+ zumeist stereospezifisch verlaufen, d. h. nur exo-H-Atome abstrahiert werden²²⁰), läßt dieser Reaktionsverlauf den Schluß der exo-Substitution des $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Restes zu.

5.1.1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 41 und 42

Wie erwähnt, zeigt $(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Re}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur fluktuierendes Verhalten. Erst beim Abkühlen auf -60°C können die zu erwartenden ^1H -Dienylresonanzen gemessen werden.

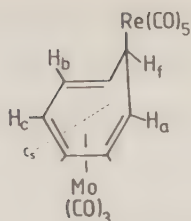
Ein ähnliches fluktuierendes Verhalten bei Raumtemperatur ist von $(\text{OC})_5\text{Re}(\eta^1\text{-C}_7\text{H}_7)$ bekannt²²¹). Auch das andere Metallfragment von 41 - der Komplex $(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_8)$ - zeigt dynamisches Verhalten²²²). Hier gelingt der Nachweis jedoch erst bei 80°C in benzolischer Lösung.

41 zeigt zwischen -60°C und 25°C (CD_2Cl_2) das für ein Triensystem zu erwartende ^1H -NMR-Spektrum.

Erhitzt man eine d^8 -Toluol Lösung von 41 ($24, 43, 63, 73, 100^{\circ}\text{C}$), läßt sich - neben einem wenig intensiven Signal bei hohem Feld (0.38 ppm), das auf das Durchschwingen des CHM-Ringgliedes hindeuten könnte - fluktuierendes Verhalten von 41 nachweisen. Während Messungen bei $24, 43$ und 63°C die Protonenlagen kaum verändert zeigen, wird bei 73°C keines der Ringprotonen gefunden. Erwärmt man weiter auf 100°C , so taucht in einem bei Raumtemperatur signalfreien Bereich eine breite Resonanz auf (4.08 ppm), die ein fluktuierendes Verhalten belegt. Mit ca. 75°C liegt die Koaleszenztemperatur von 41 um 100° über der des cyclohexadienylverbrückten Komplexes. Dies kann durch die größere Resonanzstabilisierungsenergie des Benzols gegenüber dem Tropylium Kation erklärt werden²²³).

Eine über einige Minuten bei 100°C gehaltene Lösung von 41 zersetzt sich unter Bildung eines schwarz-braunen Bodenkörpers definiert zu einer hellgrünen Lösung.

Da sich in der Lösung nur noch d^8 -Toluol-Signale nachweisen lassen, scheint sich über eine Ligandenaustauschreaktion die deuterierte Form des bekannten hellgrünen Komplexes $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ gebildet zu haben²²⁴).



Tab. 31: Spektroskopische Daten von 41 (δ [ppm], ν (CO)[cm^{-1}])

	^1H	a)	6.19-6.29(m; H_c ; 2H)	4.35-4.25(m; H_a, H_b ; 4H)
			3.56-3.76(m; H_f ; 1H)	

			185.1 (ReCO(äq))	181.2 (ReCO(ax))
NMR(CD_2Cl_2)	^{13}C	b)	100.27(C_c)	98.40(C_b)
			87.16(C_a)	16.16(C_f)

			-1430($h_{1/2}=12\text{Hz}$) - frisch vermessene Probe	
	^{95}Mo	c)	-1427 : -1856($h_{1/2}=13\text{Hz}$) = 14 : 1 - nach 2 h	
			-1430 : -1857 = 3 : 2 - nach 2 d	

IR (CH_2Cl_2)			2126(m), 2102(vw), 2080(vw,sh), 2071(w), 2045(m),	
			2015(s), 1972(s), 1903(s), 1829(m)	

a) Messung bei -4°C

b) Signale von MoCO sind nicht nachweisbar

c) $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_8)$ zeigt eine Resonanz bei -1682 ppm ($h_{1/2}=17\text{ Hz}$)

Endo- und exo-substituierte Cycloheptatrienmetallcarbonyle sind durch ihre Massenspektren unterscheidbar, da die exo-substituierten im Gegensatz zu den endo-substituierten Verbindungen im Spektrometer $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3^+$ bilden²²⁵).

Das vorliegende MS (80°, 70eV) von 41 zeigt dieses Bruchstück und weist damit auch auf diesem Wege die exo-Substitution nach. Ein Molekülpeak läßt sich unter diesen Bedingungen nicht ermitteln.

Weiter wird $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}^+$ und $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ gefunden. Diese damit augenscheinlich vor einer Decarbonylierung stattfindende $\text{Re}-\text{C}(\text{sp}^3)$ Bindungsspaltung kann durch einen Rückbindungsmechanismus erklärt werden²²⁵⁾. Durch Übertragung von Elektronendichte aus einem besetzten d-Orbital des Zentralatoms in das unbesetzte antibindende σ^* -Orbital der exo-C-Substituent-Bindung wird die C-Re-Bindung gelockert; eine leichte Abspaltung von $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ wird möglich.

Das Nebenprodukt 42 wurde wegen seiner unübersichtlichen ^1H -NMR-Spektren und der um 20 bis 30 Wellenzahlen von den Literaturwerten²¹⁶⁾ abweichenden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ($\nu(\text{CO})$ Nujol: 1980(s), 1920(s), 1860(s) cm^{-1}), durch eine Kristallstrukturanalyse identifiziert.

5.1.2. Kristallstrukturanalysen von 41 und 42

Eine von Dr. Polborn vorgenommene Strukturanalyse bestätigt den für 41 angenommenen Bindungssachverhalt.

Tab. 32: Ausgewählte Bindungslängen (pm) von 41

C9-C10	152(2)	C9-C15	150(2)	Mo-C10	249.2(8)	C11-C12	145(1)
C13-C14	144(1)	C14-C15	140(1)	Re-C9	232.0(7)	Mo-C12	234(1)
C10-C11	137(1)	C12-C13	141(1)	Mo-C11	236.3(8)	Mo-C13	234(2)

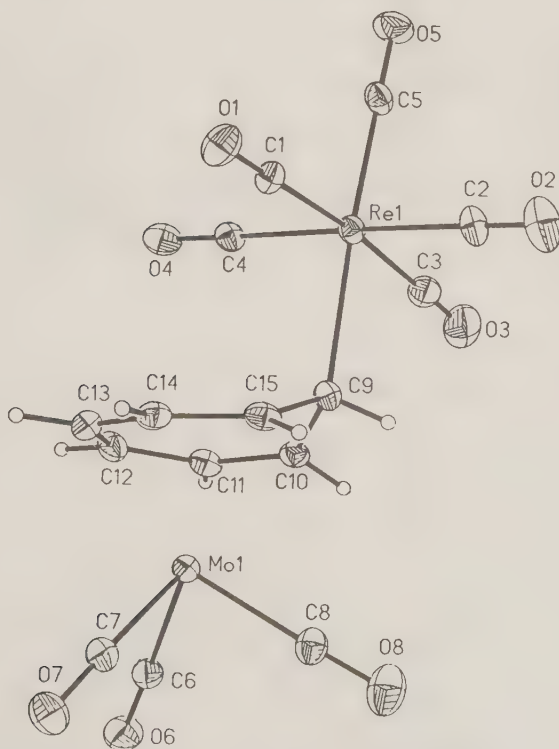


Abb. 12: Molekülstruktur von 41 im Kristall

Tab. 33: Ausgewählte Bindungswinkel ($^{\circ}$) von 41

C6-Mo-C7	83.0(4)	C11-C12-C13	127.4(8)
C6-Mo-C8	90.5(4)	C12-C13-C14	127.7(8)
C7-Mo-C8	90.7(4)	C13-C14-C15	128.0(8)
C10-C9-C15	112.3(6)	C10-C11-C12	128.6(8)
C9-C10-C11	128.7(9)	C9-C15-C14	128.3(7)

Der Re-C9 Bindungsabstand von 232 pm stimmt mit dem von $(OC)_5ReCH_3$ (230.8 pm⁵¹) und $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ (230.4 pm⁵²) überein.

Das Molybdän ist oktaedrisch von den drei Carbonylgruppen und den drei 'Doppelbindungen' (C10-C11, C12-C13, C14-C15) des konjugierten Triensystems umgeben. Dies wird auch bei $(OC)_3Mo(C_7H_8)$ gefunden²²⁶).

Tabelle 34 zeigt, daß die Atome C10 bis C15 innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene liegen.

Tab. 34: Abweichungen (pm) der Atome C10 bis C15 von einer idealen Ebene

Ebene	C10	C11	C12	C13	C14	C15
	-1.8	+4.0	-2.2	-2.3	+4.2	-2.0

In Übereinstimmung mit $(OC)_3Mo(C_7H_8)$ werden die Atome C10, C12, C13 und C15 unterhalb der besten Ebene und C11, C14 oberhalb derselben gefunden.

Wie die Bindungsabstände des Molybdäns zu den Ringkohlenstoffatomen belegen, sitzt das η^6 koordinierte Mo-Atom

aus dem Zentrum der Trienebene entrückt im jeweils gleichen Abstand unter den Atomen C11 bis C14.

Dem exo-C9-Atom kommt durch seine Bindungslängen zu den sp^2 -Atomen C15 (150 pm) bzw. C10 (152 pm) sowie durch den Winkel C10-C9-C15 von 112° sp^3 Charakter zu.

Die Ergebnisse einer von M. Steimann vorgenommenen Röntgenstrukturanalyse von 42 sind in Abbildung 13 und in den Tabellen 35 und 36 zusammengefaßt.

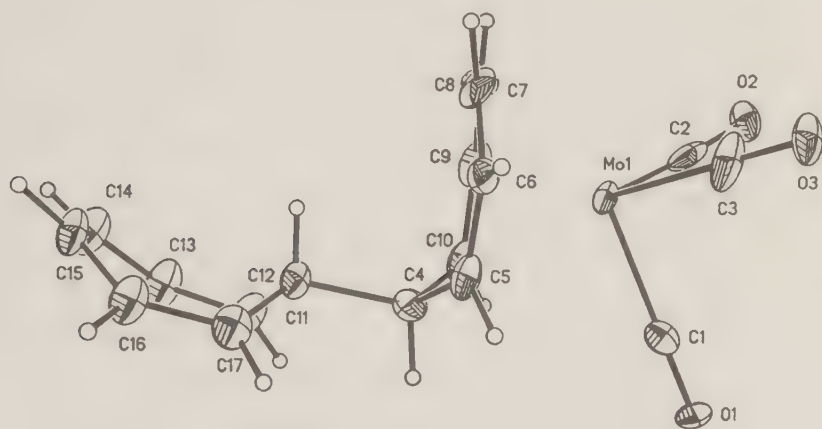


Abb. 13: Molekülstruktur von 42 im Kristall

Tab. 35: Ausgewählte Bindungslängen (pm) von 42

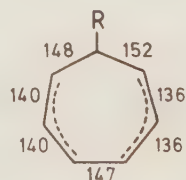
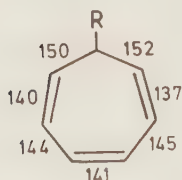
Mo-C5	241(2)	MoC6	233(2)	Mo-C7	238(2)
Mo-C8	234(2)	MoC9	231(2)	Mo-C10	244(2)
C4-C5	152(3)	C4-C10	148(3)	C12-C13	132(2)
C5-C6	136(3)	C6-C7	136(3)	C7-C8	147(3)
C8-C9	140(3)	C15-C16	144(3)	C9-C10	140(3)
C14-C15	134(3)	C13-C14	143(3)	C16-C17	135(2)

Tab. 36: Ausgewählte Bindungswinkel von 42

C1-Mo-C2	90.0(8)	C1-Mo-C3	88.3(9)
C2-Mo-C3	82.7(9)	C5-C4-C10	110(2)
C4-C5-C6	127(2)	C5-C6-C7	126(2)
C6-C7-C8	129(2)	C7-C8-C9	124(2)
C8-C9-C10	131(2)	C4-C10-C9	122(2)

Obwohl die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel von 42 hoch sind ($R = 0.11$), läßt sich bei Betrachtung der Bindungsabstände innerhalb des vermeintlichen Triensystems ein erstaunliches Ergebnis feststellen: Offensichtlich fungiert der $\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{-C}_7\text{H}_7$ -Ligand in 42 nicht wie in allen bekannten Beispielen²²⁷⁾ dreimal als η^2 -Donor, sondern zweimal als η^3 -Donor. Demgegenüber zeigt das freie Cycloheptatriensystem in 42 eindeutig alternierende Doppel- und Einfachbindungen.

Das Molybdänatom ist in 42 im Vergleich zu 41 mehr ins Zentrum des η^6 -Liganden gerückt. Die Bindungsverhältnisse der η^6 -Liganden in 41 und 42 werden im Folgenden nochmals schematisch verdeutlicht.



Am Mo(CO)_3 -Fragment läßt sich keine Besonderheit feststellen. Die M-C-O-Bindungen sind leicht abgewinkelt und halten in nahezu idealer Weise die drei Koordinationsplätze eines Oktaeders besetzt. Wie die Bindungslängen und -winkel zu den benachbarten Atomen belegen, kommt auch in diesem Fall dem exo C4-Kohlenstoffatom sp^3 -Hybridisierung zu.

C. Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethodik, physikalische Messungen und Ausgangsverbindungen

Alle beschriebenen Umsetzungen wurden in Schlenkrohren unter Argon durchgeführt²³⁴⁾. Die Schlenkrohre wurden direkt vor ihrer Verwendung evakuiert und mit einem Heißluftgebläse zwei bis drei Minuten lang ausgeheizt.

Wasser und Sauerstoffspuren im Argon sind in einer Molekularsiebsäule (4 Å, Merck, ausgeheizt bei ca. 300°C am Hochvakuum) bzw. einer Chromsäule (Cr^{2+} auf SiO_2^{229}) entfernt worden.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet²³⁰⁾ und unter Argon aufbewahrt.

Für die Trennung von fest/flüssig Gemischen bewährte sich eine Laborzentrifuge (Fa. Heraeus Christ; Macrofuge 4-6). Überstehende Lösungen konnten über einen Teflonschlauch durch Anlegen eines geringen Druckgefälles in ein zweites Schlenkrohr überführt werden.

Die Trocknung der Komplexe 1 - 42 erfolgte im Hochvakuum (Hg-Diffusionspumpe).

Der Trocknungsgrad wurde durch IR-Spektren überprüft. Die Trocknungszeit lag in keinem Fall unter 4 Stunden. Die Ausbeuten beziehen sich auf den im Unterschuß vorliegenden kationischen Komplex.

C, H und N Analysen sind im mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität München ausgeführt worden.

Zersetzungspunkte wurden in zugeschmolzenen Glaskapillaren mit dem Mel-Temp. der Firma Laboratory Devices (Cambridge) bestimmt und sind nicht korrigiert.

Für IR-Routinemessungen standen Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer (Modell 297 und 1310), für analytisch reine Verbindungen das Perkin-Elmer-Gerät 325 zur Verfügung.

Die NMR-Spektren wurden an einem Varian FT80 (^{31}P) und am Jeol FX90 (^1H , ^{13}C) Spektrometer aufgenommen. Einige der ^{13}C - und alle ^{95}Mo -Spektren sind am Bruker AC200 Spektrometer vermessen worden. ^{31}P - und ^{95}Mo -Resonanzen beziehen sich auf den externen Standard einer 85%-igen wässrigen Lösung von H_3PO_4 bzw. auf eine 2m Lösung von $\text{Na}_2(\text{MoO})_4$ in D_2O (pH = 11). Bei ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen wurde das deuterierte Lösungsmittel als interner Standard angenommen. NMR-Simulationen konnten am Varian FT80-Spektrometer mit dem Programm Simeq durchgeführt werden.

Die Kristallstrukturanalysen sind an dem 'Syntex R3 Crystallographic System' (1, 6, 9, 20, 29, 37, 42) bzw. mit dem 'Enraf Nonius CAD 4' Diffraktometer (21, 41) bestimmt worden.

Zur Bestimmung von Molmassen stand ein Knauer Dampfdruck Osmometer (Nr. 11.00) zur Verfügung.

Cyclovoltametrische Messungen konnten an einer CV-Meßeinheit der Fa. Banks (Potentiostat LB-75L, VSG-83, Integrator Evi-80) durchgeführt werden.

Metallcarbonyle wurden von Fa. Fluka, Edelmetall-Ausgangsverbindungen von der Fa. Degussa bezogen.

Die daneben verwendeten Chemikalien wie Alkine, Allylhalogenide, Diene, Phosphane, AgBF_4 , NOBF_4 , NOPF_6 und Ph_3CBF_4 waren handelsübliche Produkte und genügten den geforderten Reinheitsansprüchen.

AgBF_4 wurde nach Erhalt 2 - 3 Tage bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

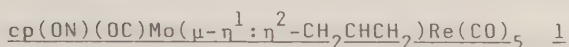
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften bzw. leicht modifizierten Literaturvorschriften hergestellt:

$\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{allyl})^{31)}$, $[\text{cpMo}(\text{CO})\text{NO}(\text{allyl})]\text{BF}_4^{32)}$,
 $[\text{cpMoCO}(\text{RC}_2\text{R})_2]\text{BF}_4^{83)}$, $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R})\text{PR}_3]\text{BF}_4^{79)}$,
 $[\text{cpMo}(\text{RC}_2\text{R})[\text{P}(\text{OR}_3)]_2]\text{BF}_4^{79)}$, $[\text{cpW}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R})]\text{BF}_4^{85)}$,
 $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$, $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{dien})]\text{BF}_4^{84)}$,
 $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{tmm})]\text{BF}_4^{182)}$, $\text{cpMo}(\text{NO})(\text{dien})^{202)}$,
 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{204)}$.

Die metallorganischen Nucleophile $\text{Re}(\text{CO})_5^-^{231)}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-^{232)}$ und $\text{Wcp}(\text{CO})_3^-^{233)}$ wurden aus den entsprechenden neutralen Carbonylverbindungen synthetisiert. Bei Synthese der Anionen $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ wurde von 60%- bzw. 85%-iger Ausbeute bezüglich des eingewogenen Metallcarbonyls ausgegangen. Da die jeweils die untere Grenze der in der Literatur referierten Ausbeuten darstellt²³⁴⁾, lag das Nucleophil meist im molaren Überschuß vor.

2. Synthese der in B.1.1.1. beschriebenen $\mu-\eta^1:\eta^2$

Komplexe 1 - 5



Einer auf -78°C gekühlten Suspension von 314 mg (1.03 mmol) $[\text{cp(ON)(OC)Mo}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)]\text{PF}_6^{34)}$ in 25 ml THF setzt man eine auf -15°C gekühlte orangefarbene²³⁵⁾ Lösung (5 ml THF) von $\text{Na}[\text{Re(CO)}_5]$ (synthetisiert aus 560 mg (0.85 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ durch Natriumamalgamreduktion; 0°C ; 90 Min.) zu. Die blaßgelbe Reaktionslösung rührt man 30 Minuten bei -50°C und zieht dann das Lösungsmittel ab. NaPF_6 kann durch dreimaliges Digerieren des hellgelben Pulvers in je 3 ml Wasser extrahiert werden. Anschließend nimmt man in 10 ml THF auf, zentrifugiert, und überführt die einem schwarzgrauen Bodensatz überstehende orangefarbene Lösung (Teflonschlauch) in ein weiteres Schlenkrohr. Nach abermaligem Einengen wird das zitronengelbe Pulver 1 vier Stunden am Hochvakuum getrocknet.

- Ausbeute: 430 mg (72%) Zersetzung ab 138°C

- $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NMoO}_7\text{Re}$	Ber.	C 28.68	H 1.72	N 2.39
(586.38)	Gef.	C 28.77	H 1.83	N 2.44

-osmometrisch bestimmte Molmasse (THF): 587.8

Durch langsames Abkühlen einer 50°C warmen Lösung (CH_3NO_2 : THF = 1 : 2) auf Raumtemperatur können orangefarbene Kristallplättchen gezogen werden (Kristallstrukturanalyse s. 1.1.3.).

cp(ON)(OC)Mo(μ - η^1 : η^2 -CH₂C(Me)CH₂)Re(CO)₅ 2

Einer gekühlten Suspension (-70°C; 5 ml THF) von 444 mg (1.06 mmol) [cp(ON)(OC)Mo(η^3 -CH₂C(Me)CH₂)]PF₆ wird eine orangefarbene Lösung des aus 576 mg (0.88 mmol) synthetisierten Natriumpentacarbonylrhenats unter Rühren zugesetzt. Es kommt augenblicklich zur Reaktion (Farbumschlag: gelbbraun - gelb). Nach 30-minütigem Rühren bei -70°C wird das Kältebad entfernt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen. Das verbleibende gelbbraune Pulver schlämmt man mit ca. 5 ml Et₂O auf und überführt es in eine gründlich ausgeheizte, SiO₂ gefüllte Chromatographiesäule (Länge: 40 cm; Ø: 1 cm; Füllhöhe mit Kieselgel 60 ca. 30 cm). Mit ca. 200 ml Et₂O kann 2 als intensiv gelbes Eluat von der Säule gewaschen werden. Man engt die Et₂O-Lösung ein und sublimiert am HV (55°C) im Verlauf von 8 h die Verunreinigungen cpMo(CO)₂NO (gelb) und Re₂(CO)₁₀ ab.

- Ausbeute: 350 mg (55%)

Zersetzung ab 81°C

- C₁₅H₁₂NMoO₇Re

Ber. C 30.01 H 2.01 N 2.33

(600.40)

Gef. C 29.81 H 2.10 N 2.19

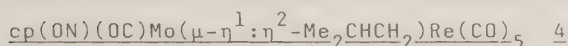
cp(ON)(OC)Mo(μ - η^1 : η^2 -CH₂CHC(Me)H)Re(CO)₅ 3

375 mg (0.57 mmol) Re₂(CO)₁₀ in 5 ml THF werden bei 0°C unter Rühren mit Natriumamalgam im Verlauf von 2 h zum Anion reduziert. Dieses wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension (5 ml THF) von 290 mg (0.69 mmol) [cp(ON)(OC)Mo(η^3 -CH₂CHC(Me)H)]PF₆ gegeben. Nach 30-minütigem Rühren bei -78°C wird bei RT zur Trockne eingeeengt. Digerieren in Et₂O (10 ml)

und Säulenchromatographie über Al_2O_3 (Woelm N Super 1) führt zu einer gelborangen Produktlösung. Nach Einengen und sechsständigem Trocknen am Hochvakuum (55°C , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{cpMo}(\text{CO})_2\text{NO}$ sublimiert ab) kann 3 analysenrein als leuchtend gelbes Pulver erhalten werden.

.. Ausbeute: 330 mg (80%, optimiert) Zersetzung ab 92°C

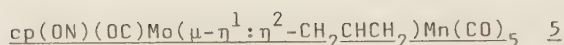
- $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NMoO}_7\text{Re}$	Ber. C 30.01	H 2.01	N 2.33
(600.40)	Gef. C 30.19	H 2.41	N 2.34



Eine Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 10 ml THF wird durch Na-Amalgamreduktion aus 532 mg (0.81 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ hergestellt und zu einer auf -65°C gekühlten Suspension von 367 mg (0.98 mmol) $[\text{cp}(\text{ON})(\text{OC})\text{Mo}(\eta^3-\text{Me}_2\text{CHCH}_2)]\text{BF}_4$ gegeben. Nach 30-minütiger Reaktionsdauer bei -60°C läßt man die gelbe Produktlösung auf Raumtemperatur kommen und zieht das Lösungsmittel ab. Der verbleibende Rückstand wird in Et_2O (15 ml) digeriert und durch eine Säulenchromatographie von NaBF_4 und anderen braunschwarzen Verunreinigungen abgetrennt. Die etherische Lösung wird zur Trockne eingengt und anschließend fünf Stunden bei 55°C am Hochvakuum getrocknet.

- Ausbeute: 337 mg (56%) Zersetzung ab 90°C

- $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NMoO}_7\text{Re}$	Ber. C 31.28	H 2.30	N 2.28
(614.43)	Gef. C 31.09	H 2.47	N 2.34



Aus 472 mg (0.21 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wird das Anion Mn(CO)_5^- durch Amalgamreduktion synthetisiert (90 Min. 5 ml THF, RT). Diese klare, grüne Lösung gibt man zu einer auf -70°C gekühlten Suspension (5 ml THF) von 628 mg (2.06 mmol) $[\text{cp(ON)(OC)Mo}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)]\text{PF}_6$. Direkt nach Vereinigung der Edukte kommt es zum Farbumschlag von gelbgrün nach gelb-orange. Nach einer Stunde wird das Trockeneisbad entfernt und das THF bei Raumtemperatur abgezogen. Dies führt zu dem orangefarbenen 5, das allerdings noch mit NaPF_6 verunreinigt ist. Die nachfolgenden Operationen müssen rasch erfolgen. Der Rückstand wird in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, zentrifugiert und die Lösung vom Bodenkörper abgetrennt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Extraktion ist der Anteil an 5 im Rückstand (hauptsächlich NaPF_6) nurmehr gering; er kann verworfen werden. Die vereinigten Produktlösungen werden eingeeengt und das orangefarbene 5 vier Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Dabei sublimiert $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{cpMo(CO)}_2\text{NO}$ ab.

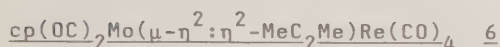
- Ausbeute: 720 mg (77%) Zersetzung ab 130°C

- $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NMoO}_7\text{Re}$	Ber. C 36.95	H 2.21	N 3.08
(455.11)	Gef. C 36.31	H 2.63	N 3.25

Bei der Addition von Re(CO)_5^- an $[\text{cp}_2\text{Mo}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$ ²³⁶⁾ sollte sich ein metallasubstituiertes Metallacyclobuten bilden²³⁷⁾. Ein definiertes Produkt ließ sich jedoch nicht nachweisen.

3. Synthese der in B.2.1. - 2.5. beschriebenen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$

Komplexe 6 - 26



Zu einer gelbbraunen Suspension von 778 mg (2.02 mmol) $[\text{cp(OC)Mo(MeC}_2\text{Me)}_2]\text{BF}_4$ in 5 ml THF (-77°C) wird unter Rühren die klare orange Lösung von $\text{Na[Re(CO)}_5\text{]}$ in 10 ml THF gegeben, die man aus 1.1 g (1.68 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ durch Na-Amalgamreduktion bei 0°C erhält. Nach ca. 20 Minuten läßt sich kein Re(CO)_5^- mehr nachweisen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der braune Rückstand in Et_2O (5 ml) aufgenommen und auf eine $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Et}_2\text{O}$ -Säule gegeben (Woelm N Super I). Man eluiert mit Et_2O eine rotbraune Kopffraktion (30 mg), die neben 6 weitere carbonylhaltige Komplexe enthält. Anschließend folgt als gelbes Eluat eine Lösung von 6. Auf der Säule bleiben nur wenig wandernde, braunschwarze Verbindungen zurück. Die gelbe Fraktion wird eingeeengt und das gelbbraune Pulver 6 fünf Stunden am Hochvakuum getrocknet.

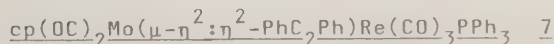
- Ausbeute: 144 mg (11%)

Zersetzung ab 94°C

- $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{MoO}_6\text{Re}$ Ber. C 31.64 H 1.95

(569.39) Gef. C 31.65 H 2.06

Beim Abkühlen einer an 6 gesättigten Hexanlösung auf -20°C wachsen orangebraune Kristallwürfel (s. 2.1.2.).



In 5 ml THF kann bei 0°C aus 250 mg (0.38 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ das Anion Re(CO)_5^- synthetisiert werden. Diese Lösung

wird zur gekühlten Vorlage (-15°C , 5 ml THF) von $[\text{cp}(\text{OC})\text{MoPPh}_3(\text{PhC}_2\text{Ph})]\text{BF}_4$ gegeben. Steigt die Temperatur der violetten Eduktlösung auf 0°C an, so fällt schlagartig das gelbe 7 aus. Dekantieren der überstehenden Lösung, dreimaliges Waschen mit ca. 4 ml Et_2O und fünfstündiges Trocknen am HV führt zum analysenreinen Produkt 7.

- Ausbeute: 370 mg (87%) - Zersetzung ab 101°C

- $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{MoO}_5\text{Pre}$	Ber. C 54.37	H 3.26
(927.81)	Gef. C 53.66	H 3.34

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{PhC}_2\text{Me})\text{Re}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ 8

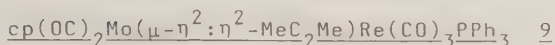
360 mg (0.55 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ werden in 4 ml THF bei 0°C unter Rühren mit 1 ml 0.9%-igem Natriumamalgam zu $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ reduziert. Wird diese Lösung bei Raumtemperatur zu 440 mg (0.67 mmol) einer violetten Suspension von $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{PhC}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ in 5 ml THF gegeben, so kommt es im Verlauf von zwei Minuten zum Farbumschlag nach braungelb. Nach 20-minütiger Reaktionsdauer wird das Lösungsmittel abgezogen, der braungelbe Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und zentrifugiert. Die Lösung kann über einen Teflonschlauch in einen anderen Schlenk überführt und dann zur Trockne eingengt werden.

Diese Extraktion sollte wiederholt werden bis sich die Waschlösung als carbonylfrei erweist (ca. 4x). Von den vereinigten Extrakten wird das Lösungsmittel abgezogen, was zu einem orangebraunen Pulver führt, das man noch dreimal mit je 3 ml kaltem (0°C) Et_2O wäscht und dann vier Stunden am Hochvakuum trocknet.

- Ausbeute: 423 mg (73%)

Zersetzung ab 124°C

- C ₃₇ H ₂₈ MoO ₅ Pre	Ber. C 51.33	H 3.26
(865.74)	Gef. C 51.07	H 3.44



Eine violette Suspension von 1 g (1.7 mmol) [cp(OC)Mo(PPh₃)(MeC₂Me)]BF₄ in 15 ml THF (-30 bis -40°C) wird unter Rühren mit der Lösung (10 ml THF, 0°C) des durch Amalgamreduktion aus 924 mg (1.42 mmol) Re₂(CO)₁₀ erhaltenen Re(CO)₅⁻ versetzt. Nach 15-minütigem Rühren zieht man das Lösungsmittel ab und digeriert den Rückstand in CH₂Cl₂, wobei 9 in Lösung geht. Dieser Vorgang wird wiederholt bis die Extraktionslösung produktfrei ist (Bande des verbrückenden Carbonylliganden bei 1756 cm⁻¹ fehlt). Die vereinigten Extrakte werden eingeeengt und mit Hexan gewaschen. Nach vierstündigem Trocknen am Hochvakuum (55°C) liegt 9 als analysenreine Verbindung vor.

- Ausbeute: 1.17 g (86%, optimiert)

Zersetzung ab 163°C

- C ₃₂ H ₂₆ MoO ₅ Pre	Ber. C 47.82	H 3.26
(927.81)	Gef. C 48.18	H 3.38

Für die Röntgenstrukturanalyse eignen sich Kristalle, die durch langsames Einengen einer an 9 gesättigten THF-Lösung erhalten werden (s. B.2.2.2.).

Gibt man zu einer CH₂Cl₂-Lösung von 9 MeI, so findet keine Umsetzung statt. Wählt man das stärkere Elektrophil (Et₃O)⁺BF₄⁻, so deuten Lösungsmittelspektren (CH₂Cl₂) auf ablaufende Reaktionen hin. Die Banden des nach chromatographischer Aufarbeitung zu isolierenden Öls weisen

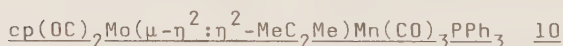
a) durch die hohen Wellenzahlen der Carbonylabsorptionen ($\nu(\text{CO})$: 2060(m), 2010(s), 1900(s) cm^{-1}) und

b) durch die BF_4^- -Bande bei 1050 cm^{-1} auf einen kationischen Komplex hin.

Da die weitere Reinigung mißlingt, lassen sich keine näheren Angaben zur Natur des Produkts machen.

Ein kationischer Komplex bildet sich auch bei der Umsetzung von 9 mit AgBF_4 ($\nu(\text{CO})$ Nujol: 2055(w), 2000(s), 1938(s) cm^{-1}). Eine Charakterisierung scheitert an der Instabilität des schwarzgelben Öls.

Der Versuch das Tetrahedranergerüst von 9 mit Ethylen (40 atm) aufzuweiten, mißlingt ebenso, wie die CO-Substitution durch PR_3 Liganden ($\text{R} = \text{Et}$ bzw. Ph).



Aus 265 mg (0.69 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ läßt sich durch Amalgamreduktion eine hellgrüne Lösung (5 ml THF) von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ darstellen. Diese wird bei 15°C einer Suspension (5 ml THF) von 693 mg (1.17 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{MeC}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ zugesetzt. Nach zehnminütiger Reaktionsdauer senkt man die Temperatur des Reaktionskolbens auf -10°C und zieht das Lösungsmittel ab. Alle weiteren Schritte sollten zwischen -10 und 0°C durchgeführt werden, da sich 10 bei höheren Temperaturen rasch unter Bildung von u. a. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zersetzt.

10 wird in CH_2Cl_2 gelöst, zentrifugiert und die Lösung in ein weiteres Schlenkrohr überführt. Nach Abziehen des

Lösungsmittels bleibt ein orangebraunes Pulver zurück, das noch dreimal mit je 5 ml Et₂O gewaschen und dann bei 0°C am HV getrocknet wird.

- Ausbeute: 424 mg (54%, optimiert) Zersetzung ab 120°C

- C₃₂H₂₆MoO₅PMn Ber. C 57.16 H 3.90
 Gef. C 57.94 H 4.68
 (672.41)

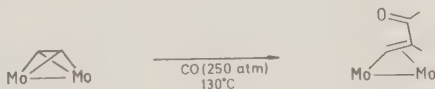


Zu einer violetten Suspension (3 ml THF, -30°C) von 897 mg (1.48 mmol) [cp(OC)Mo(PPh₃)(EtC₂Me)]BF₄ wird die Lösung (5 ml THF, -10°C) des Anions Re(CO)₅⁻ (aus 804 mg (1.23 mmol) Re₂(CO)₁₀ darzustellen) gegeben. Es kommt augenblicklich zur Reaktion (violett - gelbbraun). Nach 30 Minuten wird das THF bei RT abgezogen und aus dem Rückstand 11 dreimal mit je 3 ml Et₂O herausgelöst. Einengen der Et₂O-Lösungen führt zu einem gelben Pulver, das vier Stunden bei 55°C am Hochvakuum getrocknet wird.

- Ausbeute: 750 mg (62%)

- C₃₃H₂₈MoO₅Pre Ber. C 48.47 H 3.45
 Gef. C 48.36 H 3.87
 (817.70)

1986 beschreibt A. G. Orpen die Expansion eines homometallischen Tetrahedrans durch CO-Druckreaktion²³⁸⁾.

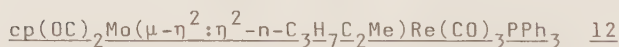


Daran anlehnend wurde die Druckreaktion von 11 mit CO untersucht (11 in Et₂O, 42 atm).

Nach zweitägiger Reaktionsdauer hat sich der Carbonyl-
bereich eines IR-Spektrums wesentlich verändert ($\nu(\text{CO})_{\text{Nujol}}$:
2068(m), 1988(s), 1942(vs), 1882(s), 1770(m) cm^{-1}).

Da die ^1H - und ^{31}P -Daten denen des Eduktkomplexes ähnlich
sind, muß die Reaktion am M_2C_2 -Gerüst stattgefunden haben.
Da die Analytik keine nützlichen Informationen lieferte,
bleibt die Klärung dieser Problematik einer Kristallstruk-
turanalyse vorbehalten.

Beim Aufpressen von H_2 (45 atm) auf 11 (in Hexan) kommt es
zur Zersetzung des Tetrahedrangerüsts. Eine nach chromato-
graphischer Trennung isolierte Verbindung erweist sich nach
Bestimmung ihrer Zelldaten als $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$. Das rhenium-
haltige Fragment läßt sich nicht finden.



560 mg (0.9 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ werden in
5 ml THF suspendiert und unter Rühren auf -60°C abgekühlt.

Bei Zugabe des durch Na-Amalgamreduktion aus $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
(490 mg, 0.75 mmol) synthetisierten Nucleophils $\text{Re}(\text{CO})_5^-$
(in 4 ml THF) kommt es schlagartig zur Reaktion (Farbum-
schlag: violett - gelbbraun). Daneben kann eine leichte
CO-Entwicklung beobachtet werden. Nach 10 Minuten wird
das THF bei Raumtemperatur abgezogen und 12 durch drei-
malige Extraktion als Lösung von NaBF_4 abgetrennt. Einen-
gen zur Trockne führt zum gelben 12, das nach dem Waschen
mit Et_2O noch am HV getrocknet wird.

- Ausbeute: 630 mg (84%)

Zersetzung ab 137°C

- $C_{34}H_{30}MoO_5Pre$ Ber. C 49.10 H 3.64
(831.72) Gef. C 49.10 H 3.75

$cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^2:\eta^2-PhC_2Ph)Re(CO)_3PEt_3$ 13

310 mg (0.54 mmol) $[cp(OC)Mo(PEt_3)(PhC_2Ph)]BF_4$ werden in 4 ml THF als Suspension vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man bei -25°C die aus 290 mg (0.45 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ synthetisierte Lösung (3 ml THF) von $Na[Re(CO)_5]$. Im Verlauf von 15 Minuten schlägt die Farbe der Suspension von violett nach braungelb um. Nun wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach dem Abtrennen der Lösung vom $NaBF_4$ engt man bis zur Trockne ein. Es bleibt ein gelbbraunes Pulver zurück, das sich durch mehrmaliges Auswaschen mit Et_2O reinigen läßt.

- Ausbeute: 300 mg (71%)

Zersetzung ab 107°C

- $C_{30}H_{30}MoO_5Pre$ Ber. C 45.98 H 3.86
(783.68) Gef. C 46.17 H 4.09

$cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^2:\eta^2-PhC_2Ph)Re(CO)_3PMe_2Ph$ 14

470 mg (0.8 mmol) $[cp(OC)Mo(PMe_2Ph)(PhC_2Ph)]BF_4$ wird als hellgrüne Suspension bei -30°C in 5 ml THF vorgelegt. Hierzu tropft man unter Rühren eine Lösung (4 ml THF) von Rheniumpentacarbonylat (aus 435 mg (0.66 mmol) $Re_2(CO)_{10}$). Nach 10-minütiger Reaktionsdauer wird die nun braungelbe Lösung zur Trockne eingeengt. Durch Aufnehmen des Rückstands in CH_2Cl_2 (5 ml) und anschließendem Zentrifugieren läßt sich $NaBF_4$ abtrennen.

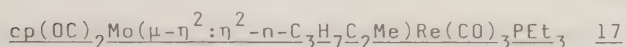
Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand 5 - 10 mal mit je 2 ml Et₂O gewaschen, wobei braune Verunreinigungen in Lösung gehen, und 14 als gelbes Pulver zurückbleibt.

- Ausbeute: 470 mg (73%)

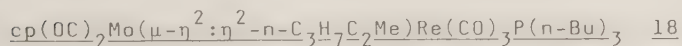
Zersetzung ab 78°C

- C ₃₂ H ₂₆ MoO ₅ Pre	Ber.	C 47.82	H 3.26
(803.67)	Gef.	C 47.97	H 3.68

synthetisierten $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ Lösung vereinigt. Bei Raumtemperatur kommt es zur Reaktion, die nach zehn Minuten abgeschlossen ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels kann 16 aus dem Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert werden. Man engt ein, digeriert 5 x mit je 2 - 3 ml Et_2O und erhält 16 als spektroskopisch sauberes, gelbes Öl.



Aus 260 mg (0.4 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ wird durch Amalgamreduktion $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ (in 4 ml THF) synthetisiert. Setzt man diese Lösung den 230 mg (0.48 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PEt}_3)(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ (bei 0°C ; in 3 ml THF) zu, so kommt es im Verlauf weniger Minuten zur Reaktion. Nach dem Einengen zur Trockne bleibt ein gelbbraunes Öl zurück, das in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen wird. Durch Zentrifugieren läßt sich 17 vom im CH_2Cl_2 unlöslichen NaBF_4 abtrennen. Engt man abermals ein, so führt dies zu einem gelben Öl. Eine Abtrennung der sich bei der $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ -Synthese bildenden neutralen Re-Cluster durch Et_2O -Extraktion scheitert.



250 mg (0.61 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}[\text{P}(\text{n-Bu})_3](\text{n-C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ werden in 3 ml THF vorgelegt. Zugabe einer Lösung (3 ml THF) von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ - $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ wird aus 350 mg (0.51 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ synthetisiert - führt bei -5°C zur Reaktion. Nach zehn Minuten wird das THF abgezogen und 18 durch Aufnehmen in CH_2Cl_2 (5 ml) vom unlöslichen NaBF_4 abgetrennt. Die Extraktion wird dreimal wiederholt. Nun engt man die

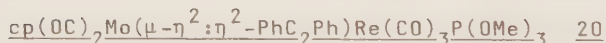
vereinigten Lösungen auf ca. 5 ml ein. Beim Überschichten mit 25 ml Pentan fällt 18 als gelbes Öl aus.



Einer Lösung von $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}[\text{P}(\text{cyclohexyl})_3](\text{n-C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ (330 mg; 0.47 mmol; 10 ml THF) wird bei 0°C die aus 250 mg $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ synthetisierbare $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung (3 ml THF) zugesetzt. Nach 60-minütiger Reaktionszeit zieht man bei RT das THF ab, nimmt in CH_2Cl_2 auf und zentrifugiert.

Wird die Extraktionslösung eingeengt, so läßt sich aus dem orangebraunen Rückstand mit Et_2O /Pentan (1 : 1) spektroskopisch reines 19 herauslösen. 19 liegt nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches als gelbes Pulver vor. Richtige C/H-Analysen konnten jedoch nicht erhalten werden:

Ber. (Gef.) C: 48.05 (46.76); H: 5.69 (4.67).

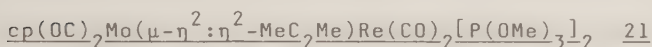


Aus 270 mg (0.41 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ wird in 5 ml THF durch Amalgamreduktion eine $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung hergestellt. Diese tropft man einer blauvioletten Suspension von 490 mg (0.73 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{PhC}_2\text{Ph})]\text{BF}_4$ in 8 ml THF zu. Nach einstündigem Erwärmen dieser Lösung auf 30 - 35°C zieht man das THF ab und nimmt in CH_2Cl_2 (2 x 5 ml) auf. Nicht in Lösung gehendes NaBF_4 wird abzentrifugiert und nach Abdekantieren der Produktlösung verworfen. Einengen zur Trockne liefert 18, das noch durch fünfmaliges Auswaschen mit kaltem Et_2O (0 - 10°C) gereinigt werden muß.

- Ausbeute: 360 mg (63%) Zersetzung ab 107°C

- $C_{27}H_{24}MoO_8PRe$ Ber. C 41.07 H 3.06
(789.60) Gef. C 41.03 H 3.36

Bringt man 150 mg des ockerfarbenen Pulvers in 7 ml ca. 50°C warmes THF ein, können durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gezogen werden (s. B.2.3.2).



Zu einer tiefvioletten Suspension von 583 mg (1.06 mmol) $[cp(OC)Mo[P(OMe)_3]_2(MeC_2Me)]BF_4$ wird bei 0°C eine aus 576 mg (0.88 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ synthetisierte $Na[Re(CO)_5]$ -Lösung gegeben. Nach zehn Minuten zieht man das THF von der nun dunkelbraunen Lösung ab. Der verbleibende Rückstand wird in 5 ml Et_2O digeriert und in eine mit Et_2O gefüllte Al_2O_3 -Säule (Woelm N Super I; Füllhöhe an Al_2O_3 ca. 25 cm; Ø 1 cm) überführt. Mit 200 - 300 ml Et_2O läßt sich eine gelbe Produktbande eluieren. Nach Einengen des Lösungsmittels wird 21 am HV bei 55°C getrocknet. Dabei sublimiert $Re_2(CO)_{10}$ ab.

- Ausbeute: 168 mg (21%)

- $C_{19}H_{29}MoO_{10}PRe$ Ber. C 29.97 H 3.84
(761.52) Gef. C 30.04 H 3.43

Für die röntgenographische Vermessung geeignete Kristalle erhält man durch Abkühlen einer an 21 gesättigten Hexan/ Et_2O (1 : 1) Lösung auf -20°C (s. B.2.3.2.).

$\text{cp(OC)}_2\text{Ph}_3\text{PMo}(\mu\text{-}\sigma^1\text{:}\sigma^1\text{-PhC}_2\text{Ph})\text{Mn(CO)}_5$ 22

Die durch Amalgamreduktion aus 346 mg (0.89 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ erhältliche Lösung (5 ml) von $\text{Na}[\text{Mn(CO)}_5]$ wird bei -30°C einer violetten Suspension von $[\text{cp(OC)Mo(PPh}_3\text{)}(\text{PhC}_2\text{Ph})]\text{BF}_4$ (1.08 g; 1.51 mmol; -30°C ; 5 ml THF) zugesetzt. Dabei kommt es zum Farbumschlag violett nach braungelb. Eine verbrückende Carbonylabsorption läßt sich im IR-Spektrum der Reaktionslösung nicht nachweisen. Nach 1/2 h bei -30°C wird das Lösungsmittel bei RT abgezogen und der Rückstand in 10 ml Pentan digeriert, bis sich im Pentan kein $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mehr nachweisen läßt. Den getrockneten Rückstand nimmt man in CH_2Cl_2 (5 ml) auf und überführt ihn in eine Chromatographiesäule ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; Woelm N Super I). 22 kann durch Elution mit 500 ml CH_2Cl_2 als gelbe Kopffraktion vom braunen, nur langsam wandernden Rückstand abgetrennt werden. Engt man die gelbe Lösung ein, wird 22 als gelbes Pulver (ca. 15 mg) isoliert. Beim Abkühlen einer CH_2Cl_2 -Lösung bilden sich gelbe Kristalle.

$\text{cp(OC)}_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-MeC}_2\text{Me})\text{W(CO)}_2\text{cp}$ 23

a) 1.51 g (2.64 mmol) $[\text{cp(OC)Mo(PPh}_3\text{)}(\text{MeC}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ werden bei 0°C in 15 ml THF vorgelegt und mit $\text{Na}[\text{Wcp(CO)}_3]$ (940 mg; 2.64 mmol) versetzt. Innerhalb von zwei Stunden schlägt die Farbe der Suspension von violett nach intensiv dunkelrot um. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung des roten öligen Rückstands erfolgt über eine Al_2O_3 -Säule (Woelm N Super I) mit THF als Laufmittel.

Die erste Fraktion enthält allein 23; die folgenden braunen Fraktionen können verworfen werden. Von der dunkelroten Produktfraktion zieht man das THF ab, nimmt den Rückstand in 10 ml Methanol auf und überschichtet mit 15 ml Pentan. Durch Kühlen auf -20°C erhält man rote Kristalle von 23, die noch mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet werden.

Zersetzung ab 55°C

$-\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{MoO}_4\text{W}$	Ber. C 37.53	H 2.80
(576.11)	Gef. C 38.17	H 3.20

Werden bei der Analyse zu hohe C-Werte gefunden, liegt neben 23 noch PPh_3 vor. Nochmaliges Umkristallisieren führt zum Erfolg.

b) Vereinigt man äquimolare Mengen von $\text{Na Wcp}(\text{CO})_3$ und $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{MeC}_2\text{Me})_2]\text{BF}_4$ bei RT in THF, kommt es im Verlauf von 24 Stunden zum Farbumschlag von gelbbraun nach intensiv dunkelrot. 23 kann aus dieser Lösung wie in a) beschrieben isoliert werden.

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{EtC}_2\text{Me})\text{W}(\text{CO})_2\text{cp}$ 24

590 mg (0.97 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{EtC}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ wird in THF bei -35°C vorgelegt und mit $\text{Na}[\text{Wcp}(\text{CO})_3]$ (410 mg; 1.15 mmol) versetzt. Zunächst wird 30 Minuten bei -30°C , dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen der roten Lösung nimmt man den öligen, rotbraunen Rückstand in CH_2Cl_2 (5 ml) auf; dabei bleibt NaBF_4 ungelöst zurück und kann nach dreimaligem Waschen mit CH_2Cl_2 (je 5 ml) verworfen werden. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen engt man auf ca. 3 ml ein. Durch Überschichten dieser Lösung mit CH_3OH und Kühlen

auf -20°C erhält man rote Kristalle von 24, die noch fünf Stunden am Hochvakuum getrocknet werden.

Zersetzung ab 220°C

- $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{MoO}_4\text{W}$	Ber. C 38.67	H 3.07
(590.14)	Gef. C 39.17	H 3.10

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{PhC}_2\text{Me})\text{W}(\text{CO})_2\text{cp}$ 25

1.70 g (2.6 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{PhC}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ werden in 10 ml THF suspendiert. Der auf -78°C gekühlten rotviolettten Suspension werden 930 mg (2.6 mmol) $\text{Na}[\text{Wcp}(\text{CO})_3]$ zugesetzt. Nach 2 h bei -78°C läßt man auf 0°C kommen und rührt 4 h. Dann wird das Solvens im Vakuum entfernt, der rotbraune Rückstand mit CH_2Cl_2 versetzt und vom NaBF_4 abzentrifugiert. Nach dreimaligem Waschen des NaBF_4 -Rückstandes mit CH_2Cl_2 (je 5 ml) wird dieser verworfen. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen werden auf 3 ml eingengt und mit Methanol (ca. 20 ml) überschichtet. Beim Abkühlen auf -20°C fällt 25 als rotbraunes, mikrokristallines Pulver aus.

Zersetzung ab 154°C

- $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{MoO}_4\text{W}$	Ber. C 43.29	H 2.84
(638.18)	Gef. C 43.34	H 3.28

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{PhC}_2\text{Ph})\text{W}(\text{CO})_2\text{cp}$ 26

1.05 g (1.47 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{PhC}_2\text{Ph})]\text{BF}_4$ werden einer bei 0°C gerührten Suspension von $\text{Na}[\text{Wcp}(\text{CO})_3]$ (in 10 ml THF; 525 mg; 1.47 mmol) zugesetzt. Zunächst rührt man zwei Stunden bei 0°C , dann zwei Stunden bei Raumtemperatur. Die

mittlerweile dunkelrote, klare Lösung wird eingengt (3 ml) und auf eine mit THF gefüllte Al_2O_3 -Säule gegeben. Während sich 26 als erste Fraktion mit THF (ca. 150 ml) von der Säule eluieren läßt, kann die sehr langsam wandernde graue (2.) bzw. grüne (3.) Fraktion verworfen werden.

Die vereinigten CH_2Cl_2 -Lösungen engt man auf ca. 5 ml ein und überschichtet mit 20 ml Methanol. Bei -20°C bilden sich im Verlauf von 24 Stunden dunkelrote Kristalle, die noch vier Stunden am Hochvakuum getrocknet werden.

Zersetzung $> 400^\circ\text{C}$

- $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{MoO}_4\text{W}$	Ber. C 48.03	H 2.88
(700.26)	Gef. C 48.03	H 3.03

4. Darstellung der in B.3.1.1. und B.3.2.1. beschriebenen $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3$ -Komplexe 27 - 38

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ 27

Eine hellgelbe Suspension von 596 mg (1.66 mmol) $[\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]\text{BF}_4$ (5 ml THF) wird bei -78°C vorgelegt. Nach Zugabe einer aus 902 mg (1.38 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ synthetisierten $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ Lösung (in 7 ml THF) kommt es zum Farbumschlag nach braungelb. Nach 45-minütiger Reaktionsdauer zieht man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur ab. Anschließend wird 10 ml CH_2Cl_2 zugesetzt, zentrifugiert und die Produktlösung vom NaBF_4 -Rückstand abgehoben. Diese Extraktion wiederholt man vier Mal und engt dann die vereinigten Produktlösungen ein.

Das verbleibende orangegelbe Pulver wird mit kaltem Et_2O (0°C) gewaschen (5 x mit je 5 ml) und dann sechs Stunden am Hochvakuum getrocknet.

- Ausbeute: 615 mg (62%; optimiert) Zersetzung ab 128°C

- $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{MoO}_7\text{Re}$ Ber. C 32.17 H 1.86

(597.40) Gef. C 31.47 H 1.69

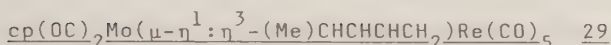
27 kann auch durch Überschichten einer CH_2Cl_2 Lösung (5 ml) mit 20 ml Pentan gereinigt werden. Während die Verunreinigung als braungelbes Öl ausfällt, bleibt 27 in Lösung. Einengen der Et_2O /Pentanlösung (1 : 4) führt zum saubereren Produkt. Die auf diesem Weg erreichbaren Ausbeuten bleiben unter 50%.

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^1:\eta^3-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5$ 28

544 mg (1.52 mmol) [$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4-\text{C}_4\text{H}_6)$] BF_4 wird in THF bei -78°C vorgelegt. Man setzt eine $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Lösung (aus 349 mg (0.89 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$; in 10 ml THF) zu, rührt 15 Min. und zieht dann das Lösungsmittel ab. Der gelbbraune Rückstand wird in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, zentrifugiert, und die gelbe Lösung über einen Teflonschlauch in einen weiteren Schlenk überführt. Der grauschwarze Rückstand wird noch dreimal mit je 4 ml CH_2Cl_2 gewaschen und dann verworfen. Das nach dem Einengen der vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen erhältliche orangefarbene Pulver wäscht man mit einem Et_2O /Pentan Gemisch (1 : 1; 3 x mit je 3 ml). Abschließend wird 28 noch vier Stunden am Hochvakuum getrocknet.

Zersetzung ab 86°C

- C ₁₆ H ₁₁ MnMoO ₇	Ber. C 41.23	H 2.38
(466.14)	Gef. C 40.99	H 2.53



602 mg (1.62 mmol) [cpMo(CO)₂(η⁴-C₄H₅CH₃)]BF₄ wird in 5 ml suspendiert und auf -78°C gekühlt. Hierzu gibt man unter Rühren eine Lösung von Na[Re(CO)₅] in 10 ml THF, die man aus 877 mg (1.35 mmol) Re₂(CO)₁₀ durch Reduktion mit Na-Amalgam erhält. Nach zwei Stunden läßt man auf Raumtemperatur kommen, engt die Reaktionslösung auf 5 ml ein und bringt diese Lösung auf eine THF-gefüllte Al₂O₃-Säule (Woelm N Super 1) auf. 29 läßt sich als orangegelbe Fraktion mit ca. 200 ml THF eluieren. Zwei weitere Fraktionen (2.: grün; 3.: braun) wandern nur langsam. Von der Produktfraktion wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen und das gelbe 29 acht Stunden am HV (55°C) getrocknet.

- Ausbeute: 650 mg (66%, optimiert) Zersetzung ab 115°C

- C ₁₇ H ₁₃ MoO ₇ Re	Ber. C 33.40	H 2.14
(611.43)	Gef. C 32.88	H 2.23



609 mg (0.93 mmol) Re₂(CO)₁₀ wird mit Na-Amalgam 2 h gerührt und die dann orangefarbene Suspension im Schlenkrohr zentrifugiert. Die nun klare Na[Re(CO)₅]-Lösung wird zu einer bei -78°C vorgelegten bräunlichen Suspension von 420 mg (1.12 mmol) [cpMo(CO)₂(η⁴-H₂CCHC(Me)CH₂)]BF₄ gegeben. Nach 2 h entfernt man Trockeneisbad und zieht das

Lösungsmittel ab. Aus dem gelbbraunen Rückstand kann 30 mit 10 ml Hexan herausgelöst werden. Diese Extraktion wird 8 x mit je 8 bis 10 ml Hexan wiederholt. Die vereinigten Hexanlösungen engt man zur Trockne ein. Das intensiv gelbe 30 wird am HV bei 60°C getrocknet; dabei sublimiert $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ab.

- Ausbeute:	272 mg (48%)	Zersetzung ab 140°C
- $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{MoO}_7\text{Re}$	Ber. C 33.40	H 2.14
(611.43)	Gef. C 32.79	H 2.25



298 mg (0.7 mmol) $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\eta^4-\text{H}_2\text{CC}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)]\text{BF}_4$ wird bei -78°C in 10 ml THF vorgelegt (fahlgelb) und mit einer Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ (381 mg (0.58 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) versetzt. Nach 90-minütigem Rühren bei -78°C zieht man das Lösungsmittel bei RT ab und löst den gelben Rückstand in Et_2O . Durch Zentrifugieren kann NaBF_4 und ein anionischer Dicarbonylkomplex (1970 und 1880 cm^{-1}) von der Lösung abgetrennt werden. Einengen der Et_2O -Lösung führt zu einem gelben Öl, das mit 15 ml Pentan versetzt wird. Nach einstündigem Digerieren trennt man den gelben Pentanextrakt vom öligen Rückstand ab. Abziehen des Pentans und Trocknen am HV (55 - 60°C) führt zum intensiv gelben Komplex 31.

- Ausbeute:	144 mg (33%)	Zersetzung ab 78°C
- $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{MoO}_7\text{Re}$	Ber. C 34.57	H 2.42
(625.45)	Gef. C 34.24	H 2.63

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^1:\eta^3\text{-HC(Me)CHCHC(Me)H})\text{Re}(\text{CO})_5$ 32

598 mg (1.55 mmol) $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-HC(Me)CHCHC(Me)H})]\text{BF}_4$ wird in 5 ml THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Setzt man eine $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung (10 ml, 0°C , aus 842 mg (1.29 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) zu, kommt es zum Farbumschlag von hellgelb nach braungelb. Nach 30 Minuten hat $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ abreagiert. Abziehen des Lösungsmittels (THF) bei 0°C führt zu einem schmutziggelben Pulver. Durch Waschen mit kaltem Pentan (0°C , 3 x mit je 2 bis 3 ml) können Verunreinigungen herausgelöst werden. Zurück bleibt das IR-spektroskopisch reine 32. Versuche der Abtrennung von NaBF_4 durch Umlösen des Produkts (z. B. in Et_2O , 0°C) scheiterten. 32 zerfällt in Lösung und bei $T < 10^\circ\text{C}$ rasch. Befriedigende Elementaranalysen konnten nicht erhalten werden.

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^1:\eta^3\text{-H}_2\text{CC(Me)CHC(Me)H})\text{Re}(\text{CO})_5$ 33

Aus 381 mg (0.58 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ wird bei 0°C durch Na-Amalgamreduktion eine Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 10 ml THF bereitet. Diese orangefarbene Lösung setzt man einer beigen Suspension von $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-H}_2\text{CC(Me)CHC(Me)H})]\text{BF}_4$ (267 mg, 0.7 mmol, in 10 ml THF) zu. Nach 1.5 h ist die Reaktionslösung dunkelbraun. Nun wird bei 0°C das Lösungsmittel abgezogen, der gelbbraune ölige Rückstand auf -78°C gekühlt und dann mit CH_2Cl_2 (10 ml, -78°C) versetzt. Man zentrifugiert bei dieser Temperatur und trennt eine braungelbe Lösung vom unlöslichen NaBF_4 ab. Aus dem durch Einengen der Lösung erhältlichen Öl kann mit Hexan (0°C , 5 x mit je 5 ml) das Nebenprodukt (s. 3.1.4.) und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$

herausgelöst werden (In 20°C warmem Hexan löst sich 33). Das Öl wird in Et₂O (15 ml, 0°C) digeriert. Dabei geht 33 in Lösung und ein grau-grüner Bodensatz bleibt zurück. Einengen der Lösung liefert gelbes 33. Befriedigende C/H-Analysen konnten nicht erhalten werden: Ber.(Gef.) - C: 34.57 (32.89); H: 2.42 (2.25).



Eine Na[Re(CO)₅]-Lösung - erhältlich durch Natriumamalgamreduktion aus 924 mg (1.42 mmol) Re₂(CO)₁₀ - wird zu einer bei -78°C gerührten Suspension von 661 mg (1.7 mmol) [cpMo(CO)₂(η⁴-H₂CCHC(Me)C(Me)H)]BF₄ in 10 ml THF gegeben. Nach 30-minütigem Rühren liegt eine dunkelbraune Lösung vor, die bei RT zur Trockne eingeengt wird. Ein aufgenommenes IR-Spektrum des gelbbraunen Öls weist neben 34 auch Re₂(CO)₁₀ und Nebenprodukt (s. 3.1.4.) nach. Aus dem Öl läßt sich mit Et₂O 34 herauslösen. Ebenfalls in Lösung gehendes Nebenprodukt kann nach abermaligem Einengen mit Hexan (3 x 5 ml) herausgelöst werden. Im Verlauf weniger Stunden lagert sich 34 in das Nebenprodukt um. Daneben kommt es zur Zersetzung.



Eine Lösung von Na[Re(CO)₅] (durch Na-Amalgamreduktion aus 570 mg (0.87 mmol) Re₂(CO)₁₀) wird zu einer Suspension (10 ml THF, -78°C) von 419 mg (1.1 mmol) [cpMo(CO)₂(η⁴-cyclopentenyl)]BF₄ gegeben. Man rührt 15 Minuten bei -78°C und zieht dann bei Raumtemperatur das

Lösungsmittel ab. Die folgenden Operationen sind rasch auszuführen. Das dunkelbraune Öl wird in 10 ml CH_2Cl_2 digeriert (gelbe Lösung). Zentrifugiert man, läßt sich eine grüngelbe Lösung von 35 abtrennen (Die Lösung ist bereits nach 4 - 5 Minuten schwach grüngelb; Hinweis auf Molybdän in hohen Oxidationsstufen). Nach Abziehen des CH_2Cl_2 kann das Zersetzungsprodukt mit Et_2O (10 ml) herausgelöst werden (grün). Nun wird 35 noch dreimal mit Hexan (5 ml) gewaschen und dann 4 h am HV (60°C) getrocknet.

Zersetzung ab 95°C

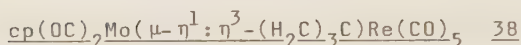
- $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{MoO}_7\text{Re}$	Ber. C 33.51	H 1.82
(609.41)	Gef. C 32.64	H 2.31

$\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^1:\eta^3\text{-cyclohexenyl})\text{Re}(\text{CO})_5$ 36

In 10 ml THF wird 217 mg (0.44 mmol) $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-cyclohexadien})]\text{BF}_4$ bei -78°C vorgelegt. Zu dieser hellgelben Suspension gibt man die durch Natriumamalgam-Reduktion aus 239 mg (0.36 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ synthetisierte Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ (15 ml THF, 0°C). Nach zehn Minuten wird das THF bei RT abgezogen und der ölige Rückstand mit 10 ml Et_2O digeriert. 36 und das Nebenprodukt gehen dabei in Lösung. Dieses 'Auswaschen' mit Et_2O wird wiederholt bis sich im IR-Spektrum der Lösung keine Carbonylkomplexe mehr nachweisen lassen (ca. 10 x). Die vereinigten Et_2O -Extrakte werden zur Trockne eingeengt. Mit Hexan läßt sich $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und das Nebenprodukt herauslösen. Der gelbe Rückstand 36 wird ca. 6 h am Hochvakuum getrocknet.

Zersetzung ab 96°C

- C ₁₈ H ₁₃ MoO ₇ Re	Ber. C 34.68	H 2.10
(623.44)	Gef. C 34.28	H 2.13



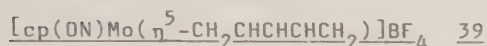
252 mg (0.7 mmol) [cpMo(CO)₂(η⁴-(CH₂)₃C)]BF₄ wird bei -78°C in 5 ml THF als beige Suspension vorgelegt. Zugabe des aus 380 mg (0.58 mmol) Re₂(CO)₁₀ synthetisierten Na[Re(CO)₅] (in 5 ml THF) führt schlagartig zur Reaktion (beige - gelbbraun). Nach 1-stündigem Rühren läßt man auf RT kommen und zieht das THF ab. Aus dem Rückstand kann 38 mit CH₂Cl₂ extrahiert werden (3 x mit je 5 ml). Nach Einengen der vereinigten CH₂Cl₂-Lösungen erhält man ein braungelbes Pulver, das mit je 2 - 3 ml kaltem Et₂O (0°C) gewaschen wird. Dabei geht Re₂(CO)₁₀ und ein nicht näher charakterisierter Carbonylkomplex braunrot in Lösung. 38 wird bei 80°C am HV getrocknet.

- Ausbeute: 255 mg (61%)

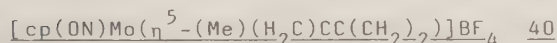
Zersetzung ab 147°C

- C ₁₆ H ₁₁ MoO ₇ Re	Ber. C 32.17	H 1.86
(597.40)	Gef. C 32.02	H 1.92

5. Synthese der in B.4. beschriebenen kationischen
Mo-Pentadienylkomplexe 39 und 40

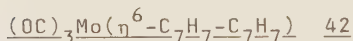
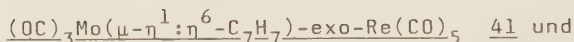


124 mg (0.21 mmol) $\text{cpMo}(\text{NO})(\eta^4\text{-1.3-Pentadien})$ wird in 10 ml CH_2Cl_2 bei RT als hellrote Suspension vorgelegt. Zugabe einer gelben Lösung (2 ml THF) von Ph_3CBF_4 (69 mg, 0.21 mmol) führt im Verlauf von 15 Minuten zu einer roten, gelbstichigen Lösung. Nach weiteren 5 - 10 Minuten fällt aus dieser Lösung 39 als beiges Pulver aus. Man zentrifugiert und überführt die Reaktionslösung in ein weiteres Schlenkrohr (Teflonschlauch). Der Rückstand wird 3 mal mit Hexan (2 - 3 ml) gewaschen (dabei wird Ph_3CH aus dem Rückstand herausgelöst) und dann am Hochvakuum kurz getrocknet. Das beige 39 zersetzt sich bei RT oder in Gegenwart von Sauerstoffspuren rasch.



Zu einer bei 0°C in 4 ml CH_2Cl_2 gerührten orangen Suspension von 541 mg (1.98 mmol) $\text{cpMoNO}(\eta^4\text{-2.3-Dimethylbutadien})$ gibt man eine Lösung (8 ml CH_2Cl_2) von 653 mg (1.98 mmol) Ph_3CBF_4 . Nach 20 Minuten haben - wie ein IR-Spektrum der gelbbraunen Lösung zeigt - die Edukte vollständig abreagiert. Das CH_2Cl_2 wird abgezogen und der Rückstand zwei bis drei Mal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Nach kurzem Trocknen am HV liegt 40 als spektroskopisch reines Pulver vor.

6. Darstellung der in Kapitel B.5. beschriebenen Komplexe
41 und 42



Einer bei -30°C gerührten Suspension von 395 mg (1.1 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ in 10 ml THF setzt man die Lösung (-20°C , 10 ml THF) des durch Na-Amalgamreduktion aus 410 mg (0.63 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ erhaltenen $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ zu. Direkt nach Vereinigung der Edukte kommt es zum Farbumschlag nach dunkelrot. Man läßt auf RT kommen, engt zur Trockne ein und digeriert den verbleibenden ziegelroten Rückstand 3 x mit je 5ml Et_2O . Aus den vereinigten Waschlösungen kann 42 (ca. 5%) und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ nach dem Einengen zur Trockne isoliert werden. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ wird am Hochvakuum bei 55°C von 42 absublimiert.

- $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{MoO}_3$ (<u>42</u>)	Ber. C 56.37	H 3.90
(362.42)	Gef. C 55.88	H 4.21

Der ziegelrote Rückstand wird in CH_2Cl_2 (10 ml) aufgenommen, zentrifugiert und vom Rückstand (NaBF_4) abgetrennt. Nach fünfmaliger Extraktion kann dieser verworfen werden. Die CH_2Cl_2 -Extrakte werden auf ca. 5 ml eingengt. Anschließend setzt man 5 ml Pentan zu, durchmischt und kühlt den Kolben auf -78°C . Nach ca. zwei Stunden wird vom mikrokristallinen 41 das LM abgehoben. 41 trocknet im Verlauf mehrerer Stunden am Hochvakuum.

- Ausbeute: 486 mg (74%)	Zersetzung ab 123°C	
- $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{MoO}_8\text{Re}$ (<u>41</u>)	Ber. C 30.16	H 1.18
(597.36)	Gef. C 30.16	H 1.34

Mit dem Bisalkinkomplex $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{MeC}_2\text{Me})_2]\text{BF}_4$ reagiert $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ unter Alkineliminierung zum Tetrahedran $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{MeC}_2\text{Me})\text{Re}(\text{CO})_4$ (6). Die Struktur des Komplexes konnte diffraktometrisch bestimmt werden.

Die PR_3 -substituierten Alkinkomplexe $[\text{cpM}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{RC}_2\text{R})]\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) setzen sich mit $\text{M}(\text{CO})_5^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) zu $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{RC}_2\text{R})\text{Re}(\text{CO})_3\text{PR}'_3$ (7 - 19) um.

Die Phosphanwanderung vom Molybdän- zum Rheniumatom wird an 9 auch durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen.

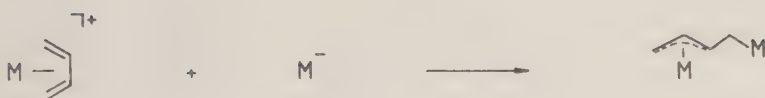
Für 8 läßt sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen einem Tetrahedran und zwei isomeren Cyclobutenstrukturen nachweisen.

Die Umsetzung von $[\text{cpMo}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{PhC}_2\text{Ph})]\text{BF}_4$ mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ liefert das monophosphitsubstituierte Tetrahedran $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{PhC}_2\text{Ph})\text{Re}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$ (20).

Dagegen führt die Reaktion von $[\text{cpMo}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{MeC}_2\text{Me})]\text{BF}_4$ mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ zu dem bisphosphitsubstituierten Komplex 21 ($\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{MeC}_2\text{Me})\text{Re}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$). Von 20 und 21 wurde die Kristallstruktur bestimmt.

Monoalkinkomplexe des Typs $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{RC}_2\text{R})]\text{BF}_4$ und die Bisalkinkomplexe $[\text{cpMo}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R})_2]\text{BF}_4$ reagieren mit $\text{Wcp}(\text{CO})_3^-$ unter Phosphan- bzw. Alkineliminierung zu Tetrahedranen des Typs $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{RC}_2\text{R})\text{W}(\text{CO})_2\text{cp}$ (23 - 26).

Addition von $\text{M}(\text{CO})_5^-$ an die kationischen Dien-Komplexe $[\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4-\text{C}_4\text{H}_6)]^+$ führt in regioselektiver Reaktion zu $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu-\eta^1:\eta^3-\text{C}_4\text{R}_6)\text{Re}(\text{CO})_5$ (27 - 34).



Am Beispiel von 30 kann NMR-spektroskopisch die isolobale Beziehung $\text{Re}(\text{CO})_5/\text{CH}_3$ belegt werden.

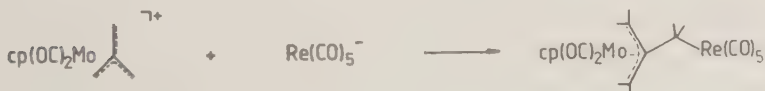
Die Verbindung $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-H}_3\text{CCHCHCHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ (29) wurde röntgenographisch charakterisiert.

Die Cyclus-verbrückten $\eta^1:\eta^3$ -Komplexe 35 und 36 entstehen bei der Addition von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ an $[\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-cyclopentadien})]^+$ bzw. $[\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-cyclohexadien})]^+$.

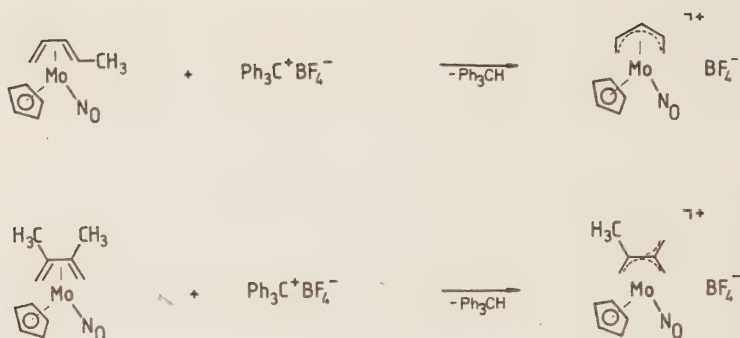


Als ein Zersetzungsprodukt der Komplexe 23 - 36 wurde $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ (37) röntgenographisch vermessen.

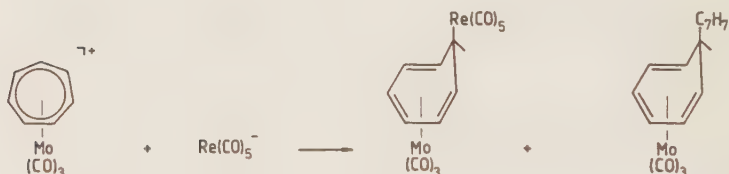
Der kationische Komplex $[\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^4\text{-tmm})]^+$ liefert mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ den $\eta^1:\eta^3$ -verbrückten Komplex 38.



Durch Hydridabstraktion konnten aus $\text{cp}(\text{ON})\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_5\text{CH}_3)$ bzw. $\text{cp}(\text{ON})\text{Mo}(\eta^4\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)$ die kationischen Komplexe $[\text{cp}(\text{ON})\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)]\text{BF}_4$ (39) und $[\text{cp}(\text{ON})\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_6\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ (40) erhalten werden.



Bei der Umsetzung von $[(OC)_3Mo(\eta^7-C_7H_7)]BF_4$ mit $Re(CO)_5^-$ bildet sich $(OC)_3Mo(\mu-\eta^1:\eta^6-C_7H_7)-exo-Re(CO)_5$ (41) und als Produkt einer reduktiven Kupplung $(OC)_3Mo(\eta^6-C_7H_7-C_7H_7)$ (42).



Wie eine Kristallstrukturbestimmung von 41 zeigt, kommt dem $Re(CO)_5$ -Fragment die exo-Position zu. Für 41 kann in Lösung bei $T > 75^\circ C$ fluktuierendes Verhalten nachgewiesen werden.

42 wurde ebenfalls röntgenographisch untersucht. Während in 41 der η^6 -Ligand wie üblich durch drei alternierende Doppelbindungen ans Molybdän komplexiert ist, scheint in 42 die Koordination durch zwei η^3 -Allyleinheiten zu erfolgen.

E. Dank

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Wertvolle Unterstützung in Form von Diskussionen und präparativen Tips erhielt ich von Frl. D. Motz und von den Herren N. Steiner, B. Rieger und P. Steil.

Mein Dank gilt weiter den Herren Dr. U. Nagel, M. Steimann und Dr. K. Polborn für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Für die Aufnahme von Spektren habe ich Frl. D. Motz, Frau E. Karaghiosoff, Frau G. Hanatschek, Frau E. Kiese-
wetter, Frau Jontczak und Herrn P. Rahm (⁹⁵Mo-NMR), für die Durchführung der Elementaranalysen Frau Schmidell, Frau Moser und Herrn Schönauer zu danken.

Im Rahmen ihres Anorganischen Fortgeschrittenenpraktikums unterstützten mich Frl. M. Kannevischer, Frl. A. Bungard, und die Herren T. Weidmann und P. Einmayr; Ihnen allen sei für engagierte Mitarbeit gedankt.

Ferner habe ich Frl. M. Stadler zu danken, die im Zuge ihrer Chemielaborantinnen-Ausbildung sechs Monate mitarbeitete und dabei viel experimentelles Geschick bewies. 'Last but not least' möchte ich meiner Frau für das mühevollen Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit danken.

F. Literatur

- 1) P.L. Pauson, J. Organomet. Chem. **200** (1980), 207;
L.A.P. Kane-Maguire, E.D. Honig, D.A. Sweigart, Chem.
Rev. **84** (1984), 525; R.C. Bush, R.J. Angelici, J.
Am. Chem. Soc. **108** (1986) 2735, J.P. Collman, L.S.
Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, **Principles and
Applications of Organotransition Metal Chemistry**,
University Science Books, Mill Valley 1987.
- 2) D. Seebach, Angew. Chem. **91** (1979) 259.
- 3) St.G. Davies, **Organotransition Metal Chemistry:
Application to Organic Synthesis**, Pergamon Press,
Oxford 1982.
- 4) G.W. Parshall, **Homogeneous Catalysis**, Wiley, New
York 1980; L. Marko, A. Vizi-Orosz, Kapitel 4 in
Metal Clusters in Catalysis, B.C. Gates, L. Gucci,
H. Knözinger, Eds., Elsevier: Amsterdam, 1986.
- 5) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier,
A. Sabel, Angew. Chem. **74** (1962) 93.
- 6) St.G. Davies, M.L.H. Green, D.M. Mingos, Nouveau
Journal de Chimie **1** (1977) 445; St.G. Davies, M.L.H.
Green, Tetrahedron Report **No. 57**, Tetrahedron **34**
(1978) 3047; St.G. Davies, M.L.H. Green in 'Reactions
of Coordinated Ligands' (Ed: P.S. Braterman), Vol.1,
Plenum Press, New York 1986.
- 7) A.D. Charles, P. Diversi, B.F.G. Johnson, K.D. Karlin,
J. Lewis, A.V. Rivera, G.M. Sheldrick, J. Organomet.
Chem. **128** (1977) C31; A.M. Madonik, D. Astruc, J. Am.
Chem. Soc. **106** (1984), 2437.
- 8) O. Eisenstein, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **103**
(1981), 103, 4308; M.D. Curtis, O. Eisenstein, Organo-
metallics **3** (1984) 887; O. Eisenstein, W.M. Butler,
A.J. Pearson, Organometallics **3** (1984) 1150.
- 9) R.B. King, Acc. Chem. Res. **3** (1970) 417.
- 10) W. Beck, B. Olgemöller; J. Organomet. Chem. **127** (1977)
C45; B. Olgemöller, W. Beck, Chem. Ber. **114** (1981) 867.

- 11) J.E. Ellis, J. Organomet. Chem. **86** (1975) 22.
- 12) C. Masters, Adv. Organomet. Chem. **17** (1979) 61.
- 13) R.E. Dessy, R.L. Pohl, R.B. King, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 5121.
- 14) G. Al-Takhin, J.A. Connor, H.A. Skinner, J. Organomet. Chem. **259** (1983), 313; J. Halpern, Inorg. Chim. Acta **100** (1985) 41, G.P. McQuillan, C.D. McKean, C. Long, A.R. Morrison, I. Torto, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 863.
- 15) W.A. Herrmann, Adv. Organomet Chem. **20** (1982) 160; J. Holton, M.F. Lappert, R. Pearce, P.I.W. Yarrow, Chem. Rev. **83** (1983) 135; J.R. Moss, L.G. Scott, Coord. Chem. Rev. **60** (1984) 171; Ch.P. Casey, P.D. Audett, Chem. Rev. **114** (1986) 339.
- 16) J.H. Sinfelt, **Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications**; Wiley: New York, 1983.
- 17) P.A. Tooley, L.W. Arndt, M.Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 2422.
- 18) L. Guczi, Kapitel 10 in **Metal Clusters in Catalysis**, B.C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger, Eds., Elsevier: Amsterdam, 1986.
- 19) J.M. Basset, R. Ugo, **Aspects of Homogeneous Catalysis**, R. Ugo (Ed.) Reidel: Dordrecht, Boston, 1977, Vol 3, 127; C. Tessier-Youngs, F. Correa, D. Ploch, R.L. Burwell, D.F. Shriver, Organometallics **2** (1983) 898
- 20) H.E. Klucksdahl, U.S. Patent 3415 737, 1968; S.M. Augustine, W.M.H. Sachtler, J. Catal. **106** (1987) 417.
- 21) A. Müller, E. Diemann, F.-W. Baumann, Nachr. Chemie Tech. Lab. **36** (1988) 18.
- 22) P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatschenko, Organometallics **3** (1984) 1130; G. Wilke, Angew. Chem. **100** (1988) 189.
- 23) P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatschenko Angew. Chem. **94** (1982) 767.
- 24) H. Kurosawa, N. Asada, Organometallics **2** (1983) 251.

- 25) C.M. Lukehart, 'Fundamental Transition Metal Organo-metallic Chemistry', Brooks-Cole: Monterey, CA, 1985; A.J. Pearson, Acc. Chem. Res. **13** (1980) 463.
- 26) B.M. Trost, Acc. Chem. Res. **13** (1980) 385.
- 27) A. Salzer, A. Hafner, Helv. Chim. Acta **66** (1983) 1774.
- 28) R.D. Adams, D.F. Chodosh, J.W. Faller, A.M. Rosan J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 2570.
- 29) B. Bosnich, P.B. Mackenzie, Pure Appl. Chem. **54** (1982) 189.
- 30) J.W. Faller, K.H. Chao, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 3893.
- 31) R.G. Hayter, J. Organomet. Chem. **13** (1968) P1-P3; J.W. Faller, C.-C. Chen, M.J. Mattina, A. Jakubowski J. Organomet. Chem **52** (1973) 361.
- 32) J.W. Faller, A.M. Rosan, J. Am. Soc. **98** (1976) 3388.
- 33) R.D. Adams, D.F. Chodosh, J.W. Faller, A.M. Rosan, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 2571; B.E.R. Schilling R. Hoffmann, J.W. Faller, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 592.
- 34) W.E. VanArsdale, R.E.K. Winter, J.K. Kochi, Organo-metallics **5** (1986) 645 und dort zit. Lit.
- 35) J.W. Faller, K.H. Chao, Organometallics **3** (1984) 927.
- 36) J.W. Faller, K.H. Chao, H.H. Murray, Organometallics **3** (1984) 1231.
- 37) G. Raper, W.S.J. McDonald, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 265.
- 38) R.B. King, M.B. Bisnette, J. Organomet. Chem. **7** (1967) 311.
- 39) B.E. Mann, Chem. Soc. Rev. **15** (1986) 167.
- 40) R.C. Kerber, W.P. Giering, Th. Bauch, P. Waterman, E.-H. Chou, J. Organomet. Chem. **120** (1976) C31; J.W. Johnson, J.R. Moss, Polyhedron **4** (1985), 563.
- 41) B.P. Gracey, B.E. Mann, C.M. Spencer, J. Organomet. Chem. **297** (1985) 375.

- 42) T.S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3 (1956) 104.
- 43) Ed. G. Wilkinson, R.O. Gillard, J.A. McCleverty, Comp. Coord. Chem. 2, p. 114, Pergamon Press, Oxford 1987.
- 44) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter, W. Beck, J. Organomet. Chem. 214 (1981) 81.
- 45) A.J. Pearson, Md. N. I. Khan, J. Org. Chem. 50 (1985) 5276; A.J. Pearson, V.D. Khetani, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986, 1772.
- 46) P. Barabotti, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Nuti, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 2517; R.R. Schrock, P.R. Sharp, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2389; M.L.H. Green, P.L.I. Nagy, Proc. Chem. Soc. 1961, 74.
- 47) J.W. Faller, B.C. Whitmore, Organometallics 5 (1986) 752.
- 48) B.J. Brisdon, D.A. Edwards, J.W. White, J. Organomet. Chem. 175 (1979) 113.
- 49) M. Minelli, J.H. Enemark, R.T.C. Brownlee, M.J. O'Connor A.G. Wedd, Coord. Chem. Rev. 68 (1985) 169.
- 50) W.E. VanArsdale, R.E.K. Winter, J.K. Kochi, J. Organomet. Chem. 296 (1985) 31.
- 51) D.W.H. Rankin, A. Robertson, J. Organomet. Chem. 105 (1976) 331.
- 52) K. Raab, U. Nagel, W. Beck, Z. Naturforsch. B38 (1983) 1466.
- 53) S. Chaiwadie, R.H. Fenn, Acta Crystallogr. Sect. B24 (1968) 525; A.D.V. Hardy, G.A. Sim, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1900; M.R. Churchill, J.P. Fennessey, Inorg. Chem. 7 (1968) 953.
- 54) J.F. Tilney-Basset, O.S. Mills, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4757; J.L. Boston, D.W.A. Sharp, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1962, 3488.
- 55) K. Raab, W. Beck, Chem. Ber. 117 (1984) 3169.

- 56) E.H. Braye, C. Hoogzand, W. Hübel, U. Krüerke, R. Merenyi, E. Weiss, **Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds**, S. Kirschner, Ed. Macmillan New York, 1961, p. 190.
- 57) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Liebigs Ann. Chem., **1948**, 560, 1.
- 58) W. Hübel, E.H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem. **10** (1959) 250
- 59) J.L. Davidson in 'Reactions of Coordinated Ligands' (Ed: P.S. Braterman), Vol: 1 Plenum Press, New York 1986 und dort zit. Lit. 1) - 6).
- 60) K.M. Nicholas, M.O. Nestle, D. Seyferth in 'Transition Metall Organometallics in Organic Synthesis', (H. Alper, Ed.), Vol. 2, Academic Press, London 1978, p. 1.
- 61) M.H. Chisholm, H.C. Clark, Inorg. Chem. **10** (1971) 2557; M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer, Inorg. Chem. **11** (1972) 1269.
- 62) D.L. Reger, E. Mintz, L. Lebioda, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 1940.
- 63) z.B. S.R. Allen, R.G. Beevor, M.Green, N.C. Norman, A.G. Orpen, I.D. Williams, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1985**, 435.
- 64) D.L. Reger, K.A. Belmore, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 5710.
- 65) R.B. King, Inorg. Chem. **7** (1968) 1044; N.G. Boiky, Yu.V. Gatilov, J. Organomet. Chem. **54** (1973) 213; M. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans **1976**, 738.
- 66) M. Green, J. Organomet. Chem. **300** (1986) 93.
- 67) S.R. Allen, I.H. Glauert, M. Green, K.A. Mead, N.C Norman, A.G. Orpen, C.J. Schaverien, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 2747; F.J. Feher, M. Green, A.G. Orpen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 291.
- 68) M. Bottrill, M. Green, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 5797.
- 69) S.R. Allen, P.K. Baker, S.G. Barnes, M. Bottrill, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Williams, A.J. Welch, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1983**, 927.

- 70) M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 1269; S.R. Allen, R.G. Beevor, M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen, I.D. Williams, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1985**, 435; R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Williams, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1987**, 1319.
- 71) F.J. Feher, M. Green, R.A. Rodrigues, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**, 1206.
- 72) St. R. Allen, M. Green, N.C. Norman, K.E. Paddick, A.G. Orpen, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1983**, 1625.
- 73) M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 1269; M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen, C.J. Schaverien, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 2455.
- 74) z. B.: L. Brammer, M. Green, A.G. Orpen, K.E. Paddick, D.R. Saunders, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1986**, 657.
- 75) K.A. Mead, H. Morgan, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans **1983**, 271.
- 76) W. Beck, M.J. Schweiger, G. Müller, Chem. Ber. **120** 1987, 889 und dort zit. Lit.
- 77) R.I. Mink, J.J. Welter, P.R. Young, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 6928.
- 78) K.H. Sünkel, U. Nagel, W. Beck, J. Organomet. Chem. **222** (1981) 251.
- 79) S.R. Allen, P.K. Baker, S.G. Barnes, M. Green, L. Trollope, L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1981**, 873.
- 80) D.M. Hoffman, R. Hoffmann, C.R. Fisel, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 3858.
- 81) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, Coord. Chem. Rev. **65** (1985) 219.
- 82) R.H. Crabtree, M. Lavin, Inorg. Chem. **25** (1986), 805.
- 83) M. Bottrill, M. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1977**, 2365.
- 84) S.R. Allen, Ph. D. Thesis, Univ. of Bristol, 1982, S. 237f; an dieser Stelle möchte ich P. Steil danken, der mir einen Auszug dieser Arbeit bei einem Forschungsaufenthalt in Bristol besorgte.

- 85) P.L. Watson, R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 2698.
- 86) D. Mani, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **119** (1986) 3649;
D. Mani, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **97** (1985) 428.
- 87) W.L. Gladfelter, G.L. Geoffroy, Adv. Organomet. Chem. **18** (1980), 207; H. Vahrenkamp, Adv. Organomet. Chem. **22** (1983), 169.
- 88) F.W.B. Einstein, K.G. Tyres, A.S. Tracey, D. Sutton, Inorg. Chem. **25** (1986) 1631.
- 89) Y. Iwashita, F. Tamura, H. Wakmatsu, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43** (1970) 1520.
- 90) R.S. Dickson, G.N. Pain, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1979**, 277; N.M. Boag, M. Green, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1979**, 1281.
- 91) G. Jaouen, A. Marinetti, J.-Y. Salliard, B.G. Sayer, M. McGlinchey, Organometallics **1** (1982) 225.
- 92) P. Bougeard, S. Peng, M. Mlekuz, M. McGlinchey, J. Organomet. Chem. **296** (1985) 383 und dort zit. Lit. 1) - 6).
- 93) H. Brunner, M. Muschiol, J. Organomet. Chem. **248** (1983) 233.
- 94) F. Richter, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90** (1978) 916;
R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **119** (1986) 683.
- 95) M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, J.H. Letcher, V. Mark und J.R. Van Wazer in M. Grayson und E.J. Griffith, 'Topics in Phosphorus Chemistry', Band 5, Interscience, 1967.
- 96) C.H. Bushweller, C.D. Rithner, D.J. Butcher, Inorg. Chem. **23** (1984) 1967.
- 97) C.P. Snow, E.D. Rideal, Proc. Roy. Soc. (London) A **125** (1929) 462.
- 98) H. Behrens, W. Haag, Chem. Ber. **94** (1961) 312.
- 99) Das Fehlen von ^{13}C -Carbonylresonanzen kann auf den zu klein gewählten Relaxationsdelay zurückgeführt werden.
- 100) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 2953.
- 101) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 2956;
C.A. Tolman, Chem. Rev. **77** (1977) 313.
- 102) A. Nakamura, N. Hagahara, Nippon Kagaku Zasshi **84** (1963) 344.

- 103) D.S. Ginley, C.R. Bock, M.S. Wrighton, B. Fischer, D.L. Tipton, R. Bau, J. Organomet. Chem. 157 (1978) 41.
- 104) P. Bougeard, S. Peng, M. Mlekuz, M. McGlinchey, J. Organomet. Chem. 296 (1985) 383.
- 105) W.I. Bailey, F.A. Cotton, J.D. Jamerson, J.R. Kolb, J. Organomet. Chem. 121 (1976) C23; W.I. Bailey, M.H. Chisholm, F.A. Cotton, L.A. Rankel, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 5764.
- 106) W.I. Bailey, D.M. Collins, F.A. Cotton, J. Organomet. Chem. 135 (1977) C53.
- 107) M.D. Curtis, Polyhedron 6 (1987) 759.
- 108) 'Spektroskopische Methoden der organischen Chemie', M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; Thieme Verlag Stuttgart 1984, S. 252.
- 109) M.D. Curtis, N.A. Fotinos, L. Messerle, A.P. Sattlberger, Inorg. Chem. 22 (1983) 1559.
- 110) H.W. Steinberg, H. Greenfield, R.A. Friedel, J. Wotiz H.R. Markby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 1457.
- 111) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Kobalt-Organische Verbindungen, Band 6, Teil 2, Verlag Chemie, Weinheim (1973), S. 87ff.
- 112) W.G. Sly, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 18.
- 113) W. Hüberl, C. Hoogsand, Chem. Ber. 93 (1960) 103.
- 114) W. Strohmeier, H. Grubel, Z. Naturforsch. B21 (1966) 807.
- 115) K. Krohn, Nachr. Chem. Tech. Lab. 35 (1987) 607.
- 116) P. Magnus, C. Exon, P. Albaugh-Robertson, Tetrahedron 41 (1985) 5861; C. Exon, P. Magnus, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 2477.
- 117) H.J. Jaffer, P.L. Pauson, J. Chem. Res. (S) 244, (M) 2201 (1983).
- 118) H. Pepermans, C. Hoogzand, P. Geerlings, J. Organomet. Chem. 306 (1986) 395.
- 119) U. Kölle, B. Fuss, Chem. Ber. 119 (1986) 116.
- 120) P. Paetzold, K. Delpy, Chem. Ber. 118 (1985) 2552.

- 121) M.I. Bruce, D.N. Duffy, M.G. Humphrey, Aust. J. Chem. **39** (1986) 159; K. Yasufuku, K. Aoki, H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48** (1975) 1616.
- 122) R.F. Gerlach, D.N. Duffy, M.D. Curtis, Organometallics **2** (1983) 1172; S. Slater, E.L. Mutttert, Inorg. Chem. **19** (1980) 3337.
- 123) A.N. Nesmeyanov, A.I. Gusev, A.A. Pasynskii, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, Yu.T. Struchkov, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1968**, 1365.
- 124) F.A. Cotton, W.T. Hall, Inorg. Chem. **19**, 2354.
- 125) K. Nicholas, L.S. Bray, R.E. Davis, R. Pettit, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1971**, 608; H.-J. Schmitt, M.L. Ziegler, Z. Naturforsch. **B28** (1973) 508.
- 126) M.A. Bennett, R.N. Johnson, G.B. Robertson, T.W. Turney, P.O. Whimp, Inorg. Chem. **15** (1976) 97.
- 127) M. Angoletta, P.L. Bellon, F. Demartin, M. Sansoni, J. Organomet. Chem. **208**, (1981) C12.
- 128) Y. Wang, P. Coppens, Inorg. Chem. **15** (1976) 1122.
- 129) E. Ban, P.-I. Cheng, T.R. Jack, C.J. May, J. Powell, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 4707.
- 130) N.M. Boag, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980**, 862.
- 131) K. Yasufuku, K. Aoki, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. **84** (1975) C28; K. Yasufuku, H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Japan **45** (1972) 2664.
- 132) B.H. Freeland, J.E. Hux, N.C. Payne, K.G. Tyres, Inorg. Chem. **19** (1980) 693.
- 133) S.D. Jensen, B.H. Robinson, J. Simpson, Organometallics **5** (1986) 1690.
- 134) M.C. Azar, M.J. Chetcuti, Ch. Eigenbrot, K.A. Green, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 7209; M.J. Chetcuti, Ch. Eigenbrot, K.A. Green, Organometallics **6** (1987) 2298.
- 135) I.T. Horváth, L.Zsolnai, G. Huttner, Organometallics **5** (1986) 180.
- 136) J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, F.G.A. Stone, Polyhedron **4** (1985) 1135.

- 137) H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Hessling, O. Pflengle, Justus Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 161.
- 138) J.A.S. Howell in 'Reactions of Coordinated Ligands' (Ed: P.S. Braterman), Vol. 1 Plenum Press, New York 1986.
- 139) C.R. Graham, L.M. Stephenson, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 7099; W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E.W. Müller, G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **427** (1969) 161.
- 140) S.D. Ittel, F.A. van Catledge, J.P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 6905.
- 141) B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.G. Parker, J. Organomet. Chem. **127** (1977) C37.
- 142) A. Bond, M. Bottrill, M. Green, A.J. Welch, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1977**, 2372.
- 143) M.J. Hynes, M.F.T. Mahon, P. McArdle, J. Organomet. Chem. **320** (1987) C44
- 144) L.S. Barinelli, K. Tao, K.M. Nicholas, Organometallics **5** (1986) 588.
- 145) B. Akermark, A. Ljungquist, M. Panunzio, Tetrahedron Lett. **22** (1981) 1055.; J.E. Bäckvall, J.E. Nystrom, R.E. Nordberg, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 1055.
- 146) A.J. Pearson, M.N.I. Khan, J.C. Clardy, H. Cun-heng, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 2748.
- 147) M.F. Semmelhack, J.W. Herndon, J. Organomet. Chem. **265** (1984) C15; M.F. Semmelhack, J.W. Herndon, J.P. Springer, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 2497.
- 148) P. Sautet, O. Eisenstein, K.M. Nicholas, Organometallics **6** (1987) 1845.
- 149) A.J. Pearson, M.N.I. Khan, J. Org. Chem. **50** (1985) 5276.
- 150) A.J. Pearson, M.N.I. Khan, J.C. Clardy, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 2748.
- 151) R.E. Ireland, G.G. Brown, R.H. Stanford, I.C. McKenzie, J. Org. Chem. **39** (1974) 51; A.J. Pearson, P.R. Raithby, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1980**, 395.
- 152) J.W. Faller, A.M. Rosan, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 4858.
- 153) M. Green, S. Greenfield, M. Kersting, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1985**, 18.

- 154) P. Härter, H. Pfister, M.L. Ziegler, *Angew. Chem.* **98** (1986) 812.
- 155) R.C. Bush, R.A. Jacobson, R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C27.
- 156) E. Guggolz, F. Oberdorfer, M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **B36** (1981) 1060, M. Zöller, M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425** (1976) 265 und dort zit Lit..
- 157) C.G. Kreiter, W. Lipps, *Angew. Chem.* **93** (1981) 191;
C.G. Kreiter, W. Lipps, *Chem. Ber.* **115** (1982) 973.
C.G. Kreiter in 'Advances in Organometallic Chemistry', Vol. 26, Academic Press, Orlando, 1986.
- 158) K.H. Franzreb, C.G. Kreiter, *Z. Naturforsch.* **B37** (1982) 1058.
- 159) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725.
- 160) J.W. Faller, B.C. Whitmore, *Organometallics* **5** (1986) 752.
- 161) Mißt man in C_6D_6 so wird H_C nichtmehr vom cp-Signal überlagert; statt dessen fallen andere Signalgruppen zusammen.
- 162) H. Tom Dieck, H. Friedel, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 375.
- 163) B.J. Brisdon, D.A. Edwards, J.A. White, *J. Organomet. Chem.* **175** (1979) 113.
- 164) J.W. Faller, H.H. Murray, D.L. White, K.H. Chao, *Organometallics* **2** (1983) 400.
- 165) F.W. Faller, D.F. Chodosh, D. Katahira, *J. Organomet. Chem.* **187** (1980) 227.
- 166) W. Fellmann, H.D. Kaesz, *Inorg. Nucl. Letters* **2** (1966) 63.
- 167) K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **B38** (1983) 1466.
- 168) W.K. Meckstroth, R.T. Walters, W.L. Waltz, A. Wojcicki L.L. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1842.
- 169) C.S. Lang, C.P. Cheng, L.W. Guo, L. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.* **32** (1985) 17.

- 170) R. Noyori, T. Nishimura, H. Takaya, Chem. Commun **1969** 69; A.R. Pinhas, A.G. Samuelson, R. Risenberg, E.V. Arnold, J. Clardy, B.K. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 1668.
- 171) J.-M. Grosselin, H. Le Bozec, M. Moinet, L. Toupet, P. H. Dixneuf, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 2809.
- 172) K. Ehrlich, G.F. Emerson, J. Am. Chem. Soc. **94** (1972)
- 173) J.M. Mayer, C.J. Curtis, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 2651.
- 174) M.D. Jones, R.D.W. Kemmitt, A.W.G. Platt, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1986**, 1411.
- 175) B.M. Trost, D.M.T. Chan, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 2315.
- 176) B.M. Trost, P.J. Bonk, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 8277.
- 177) M.D. Jones, R.D.W. Kemmitt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 1201.
- 178) G.F. Emerson, K. Ehrlich, W.P. Giering, P.C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 3172.
- 179) T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 7546.
- 180) L.Friedman, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **82** (1966) 1002; R. Köster, S. Arora, P. Binger, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1219.
- 181) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980**, 962; M. Green, J.A.K. Howard, R.P. Hughes, N. Dimitrij, S.C. Kellrett, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1975**, 2007; I.H. Whitesides, R.W. Slaven, J. Organomet. Chem. **67** (1974) 99; R.W. Slaven, J.C. Calabrese, Inorg. Chem. **13** (1974) 1895.
- 182) S.R. Allen, S.G. Barnes, M. Green, G. Moran, L. Trollope, N.W. Murrall, A.J. Welch, D.M. Sharaiha, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 1157.
- 183) St.G. Barnes, M. Green, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1980**, 267.
- 184) G. L'abbe, Angew. Chem. **92** (1980) 277.

- 185) H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* **87** (1975) 422.
- 186) H. Quast, L. Bieber, W.C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1307.
- 187) Prof. H. Quast (Würzburg) möchte ich an dieser Stelle für die freundliche Bereitstellung der Diaziridinimine danken.
- 188) R.D.W. Kemmitt, A.W.G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1603.
- 189) G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **100** (1975) 273.
- 190) P. Powell in *'Advances in Organometallic Chemistry'*, Vol. 26, Academic Press, Orlando, 1986.
- 191) A.J. Birch, L.F. Kelly, *J. Organomet. Chem.* **285**, (1985) 267.
- 192) Y.K. Chung, D.A. Sweigart, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 223; E.D. Honig, D.A. Sweigart, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 229.
- 193) A.J. Pearson, S.L. Kole, T. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6060.
- 194) A.J. Pearson, C.W. Ong, *J. org. Chem.* **47** (1982) 3780.
- 195) J.E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1551; P. Powell, *J. Organomet. Chem.* **165** (1979) C43.
- 196) Y.K. Chung, D.A. Sweigart, N.G. Connelly, J.B. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2388.
- 197) z.B.: R.P. Alexander, G.R. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 885.
- 198) A.D. Mebane, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5227.
- 199) F. Hohmann, H. Tom Dieck, T. Mack, D. Leibfritz, *J. Organomet. Chem.* **132** (1977) 255; H. Friedel, I.W. Renk, H. Tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 247.
- 200) A.J. Birch, I.F. Kelly, D.J. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1981**, 1006.
- 201) A.J. Pearson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 488; A.J. Pearson, M. Chandler, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3933.
- 202) A.D. Hunter, P. Legzdins, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3843; A.D. Hunter, P. Legzdins, Ch.R. Nurse, F.W.B. Einstein, A.C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1791.

- 203) D.M. Adams, 'Metal-Ligand and Related Vibrations', Edward Arnold (Publishers) Ltd. London, 1967.
- 204) J.D. Munro, P.L. Pauson, J. Chem. Soc. (1961) 3475; R.B. King, M.B. Bisnette, Inorg. Chem. 3 (1964) 785; A. Salzer, Z. Anorg. Allg. Chem. 448 (1975) 88.
- 205) E.E. Isaacs, W.A.G. Graham, J. Organomet. Chem. 90 (1975) 319.
- 206) R.B. King, A. Fronzaglia, Inorg. Chem. 5 (1966) 1837.
- 207) P. Hackett, G. Jaouen, Inorg. Chim. Acta 12 (1975) L19.
- 208) J.D. Munro, P.L. Pauson, J. Chem. Soc. (1961) 3479.
- 209) P.L. Pauson, K.H. Todd, J. Chem. Soc. (C) (1970) 2315.
- 210) D.A. Brown, N.J. Fitzpatrick, M.A. McGinn, T.H. Taylor, Organometallics 5 (1986) 153.
- 211) J.W. Fallor, Inorg. Chem. 19 (1980) 2857.
- 212) D.A. Brown, N.J. Fitzpatrick, W.K. Glass, T.H. Taylor, J. Organomet. Chem. 275 (1984) C9 und dort zit. Lit..
- 213) D.A. Brown, N.J. Fitzpatrick, W.K. Glass, T.H. Taylor, Organometallics 5 (1986) 158.
- 214) B. Olgemöller, Dissertation, Universität München (1980); B. Olgemöller, W. Beck, Chem. Ber. 114 (1981) 867.
- 215) J.D. Munro, P.L. Pauson, J. Chem. Soc. (1961) 3484.
- 216) E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1958) 4559.
- 217) R. Panter, M.L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. 453 (1979) 14.
- 218) E. Bartmann, Dissertation, Universität München (1978) und Lit. 216).
- 219) B. Niemer, Diplomarbeit, Universität München (1987).
- 220) P. Powell in 'Reactions of Coordinated Ligands' (Ed: P.S. Braterman), Vol. 1 Plenum Press, New York 1986.
- 221) D.M. Heinekey, W.A.G. Graham, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 6115.
- 222) W.R. Roth, W. Grimme, Tetrahedron Lett. 21 (1966) 2347.
- 223) Heilbronner/Bock, 'Das HMO-Modell und seine Anwendung', Verlag Chemie, 2. Auflage Weinheim, New York, 1978.
- 224) S.D. Ittel, F.A. van Catledge, C.A. Tolman, Inorg. Chem. 24 (1985) 62.

- 225) J. Müller, K. Fenderl, Chem. Ber. **103** (1970) 3128.
- 226) J.D. Dunitz, P. Pauling, Helv. Chim. Acta **43** (1960) 2188.
- 227) P.O. Tremmel, K. Weidenhammer, H. Wienand, M.L. Ziegler, Z. Naturforsch. **B30** (1975), 699; M. Sommer, K. Weidenhammer, H. Wienand, Z. Naturforsch. **B33** (1978) 361 s. a. Lit. 226).
- 228) D.F. Shriver, 'The Manipulation of Air-sensitive Compounds', Mc Graw-Hill, New York (1969).
- 229) H.L. Krauss, H. Stach, Z. Anorg. allg. Chem. **366** (1969) 34.
- 230) Trochnen im Labor, Broschüre aus der Reihe 'Reagenzien' der Firma Merck.
- 231) W. Hieber, G. Braun, Z. Naturforsch. **B14** (1960); W. Hieber, G. Braun, W. Beck, Chem. Ber. **93** (1969) 901.
- 232) R.D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 2486.
- 233) A.P. Hagen, P.J. Russo, Inorg. Synth. **17** (1977) 104; W. Jolly, Inorg. Synth. **11** (1968) 116.
- 234) J.P. Ellis, E.A. Flom, J. Organomet. Chem. **99** (1975) 263.
- 235) Bei der orangefarbenen Verunreinigung handelt es sich vermutlich um $\text{Re}_2(\text{CO})_9^{2-}$ (W. Beck, W. Hieber, G. Braun, Z. Anorg. Allg. Chem., **308** (1961) 23).
- 236) I. Aviles, M.L.H. Green, A.R. Dias, C. Romao, J. Chem. Soc. Dalton Trans **1979**, 1367; B.R. Francis, M.L.H. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 1339.
- 237) F.W. Benfield, B.R. Francis, M.L.H. Green, N.T. Luong-Thi, G. Moser, J. Less-Common Metals **36** (1974) 187.
- 238) G.R. Doel, N.D. Feasey, S.A.R. Knox, A.G. Orpen, J. Webster, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 542.

Lebenslauf

Name: Hans-Joachim Müller

Geburtsdatum: 18. April 1959

Geburtsort: Göttingen

Eltern: Egon Müller
Felicitas Müller, geb. Fabian

Schulbildung: 1966- 1970 Schrenzerschule, Butzbach
- 1980 Abitur am Herdergymnasium,
Giessen

Bundeswehr: 1980 Grundwehrdienst

Studium: Nov. 1980 Beginn des Chemiestudiums
an der Ludwig-Maximilians-
Universität, München

Mai 1983 Diplom-Vorprüfung

Juli 1985 Diplom-Hauptprüfung

Jan. 1986 Abschluß der Diplomarbeit
bei Prof. Dr. W. Beck

Feb. 1986 Beginn der Doktorarbeit
bei Prof. Dr. W. Beck

März 1986 teilzeitbeschäftigte wissen-
schaftliche Hilfskraft

Okt. 1986 vollbeschäftigte wissen-
schaftliche Hilfskraft

